

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. И. Воробьев

ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА И АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

**Тексты лекций по одноименному курсу для студентов
специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных
удобрений, солей и щелочей»
очной и заочной форм обучения**

Минск 2011

УДК [661.938+661.525](075.8)

ББК [35.20+24.23]я73

В 75

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского национального
технического университета;

доктор химических наук, академик, директор государственного
научного учреждения «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси» *Н. П. Крутько*

Воробьев, Н. И.

В 75 Технология связанного азота и азотных удобрений : тексты лекций по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» очной и заочной форм обучения / Н. И. Воробьев. – Минск : БГТУ, 2011. – 216 с.

ISBN 978-985-530-105-0.

В текстах лекций изложены история развития азотной промышленности, методы фиксации атмосферного азота, сырьевая база азотной промышленности, теоретические основы и технология получения азота, водорода и азотоводородной смеси для синтеза аммиака, методы очистки синтез-газа от каталитических ядов, синтез аммиака, производство азотной кислоты и азотных удобрений – сульфата, нитрата аммония, карбамида и жидких азотных удобрений. Рассмотрены современные технологические схемы производства соединений азота и конструкции основного оборудования.

Предназначены для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», а также могут использоваться студентами других химико-технологических специальностей, инженерно-техническими работниками предприятий азотной промышленности.

УДК [661.938+661.525](075.8)

ББК [35.20+24.23]я73

ISBN 978-985-530-105-0

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2011

© Воробьев Н. И., 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Производство соединений азота относится к числу важнейших отраслей химической промышленности, так как ее продукция находит широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Основной областью применения соединений азота является сельское хозяйство, где они используются в качестве минеральных удобрений. Следовательно, от уровня развития азотной промышленности зависит обеспечение населения продуктами питания. В связи с ростом населения земного шара потребность в продуктах питания непрерывно возрастает. Это влечет за собой необходимость увеличения выпуска азотных удобрений, что достигается за счет совершенствования существующих и разработки новых технологических процессов. Развитие азотной промышленности связано не только с количественными, но и качественными изменениями путем перевода производства на новый, более высокий технический уровень.

Необходимость издания текстов лекций обусловлена тем, что учебники и учебные пособия по технологии связанного азота были изданы в 80-х гг. XX в. и с тех пор не переиздавались.

Тексты лекций составлены в соответствии с учебной программой курса «Технология связанного азота и азотных удобрений». В них описаны история развития азотной промышленности, методы фиксации атмосферного азота, сырьевая база азотной промышленности, теоретические основы, технологические схемы и аппаратное оформление процессов получения азота, водорода и азотоводородной смеси для синтеза аммиака, очистка синтез-газа от каталитических ядов, синтез аммиака, производство азотной кислоты и азотных удобрений – сульфата и нитрата аммония, карбамида и жидких азотных удобрений. Особое внимание уделено современным технологическим схемам производства соединений азота в крупнотоннажных агрегатах, работающих по энерго-технологическому принципу, устройству основного оборудования, путям совершенствования действующей технологии и решению экологических проблем.

ВВЕДЕНИЕ. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Азот и его соединения играют огромную роль в функционировании народнохозяйственного комплекса и в жизни человека на Земле. Чистый азот является основным сырьевым компонентом для синтеза аммиака, масштабы производства которого измеряются сотнями миллионов тонн в год. Кроме того, он используется как инертный газ в осуществлении целого ряда химических процессов. Жидкий азот применяется в качестве охлаждающего агента для достижения низких температур.

На основе соединений азота производят огромное количество неорганических и органических веществ, широко используемых в различных отраслях техники. К числу этих веществ относятся: аммиак, азотная кислота, соли аммония, азотной и азотистой кислот; амины, амиды, нитрилы, оксимы, лактамы, цианаты, которые используются при производстве синтетических волокон, смол, пластмасс, клеев, лаков, красок, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ и других продуктов.

Азот входит в состав белков, являющихся составной частью растительной и животной ткани и одним из важнейших компонентов пищи человека. Ежедневно с продуктами питания человек потребляет 70–100 г белков, содержащих 13–16 г азота. Недостаток в организме белков ведет к истощению и гибели человека. Содержание белков в мясе составляет 18–21%, рыбе – 15–23%, хлебе – 5–10%, яйцах – 12,5%. Организм человека или животных не может использовать для синтеза белков элементарный азот и его соединения. Такой способностью обладают только растения, которые извлекают азот из почвенных растворов и превращают его в белки, накапливающиеся в зерне, клубнях, соломе, корнях и листьях растений.

Содержание азота в зерне составляет 1,8–2,1%, соломе – 0,5%, клубнях картофеля и свеклы – 0,2–0,3%, листьях и ботве – 0,4–0,5%. При систематическом снятии урожая из почвы ежегодно выносятся в зависимости от вида сельскохозяйственной культуры и урожайности от 50 до 300 кг азота с каждого гектара. В результате этого почва обедняется азотом и урожайность сельскохозяйственных культур непрерывно снижается. Для поддержания уро-

жайности сельскохозяйственных культур на постоянном уровне и для ее повышения в почву ежегодно необходимо вносить вещества, содержащие в своем составе азот, способный усваиваться растениями. К числу этих веществ относятся водорастворимые аммонийные и нитратные соли, карбамид, которые называются азотными удобрениями.

В связи с ростом населения земного шара потребность в продуктах питания непрерывно растет. В 1830 г. население земного шара составляло 1 млрд человек, в 1930 г. – 2 млрд человек, в 1988 г. – 5 млрд человек, в настоящее время проживает около 7 млрд человек, в то же время площадь сельскохозяйственных угодий непрерывно сокращается за счет строительства городов, промышленных и горнодобывающих предприятий, дорог и других сооружений. В связи с этим основным способом увеличения производства продуктов питания является повышение урожайности сельскохозяйственных культур за счет применения минеральных удобрений, потребность в которых непрерывно увеличивается и измеряется сотнями миллионов тонн в год.

Кроме того, соединения азота широко применяются во многих отраслях промышленности. Поэтому проблема получения соединений азота является жизненно важной для развития человечества.

Азот относится к числу достаточно распространенных химических элементов. Его содержание в земной коре, включая атмосферу, составляет 0,04%. Однако из-за высокой химической инертности основная масса азота сосредоточена в атмосфере, на долю которой приходится 75% от общей массы азота, что составляет около $4 \cdot 10^{15}$ т. Земная атмосфера (воздух) содержит, % об.: азота – 78,09; кислорода – 20,95; аргона и инертных газов – гелия, неона и криптона – 0,93. Содержание азота в литосфере составляет 0,01%. Из-за высокой химической инертности соединения азота встречаются в природе очень редко. К числу природных соединений азота относятся небольшие месторождения натриевой селитры в Чили и калиевой селитры в Индии. Кроме того, азот входит в состав каменных углей, торфа, нефти, однако запасы соединений азота в природе очень малы, поэтому основным сырьевым источником для получения всех соединений азота служит элементарный азот.

Датой открытия азота считается 1772 г. Английский ученый Э. Резерфорд, изучая продукты сжигания угля в воздухе, обнаружил, что после поглощения CO_2 щелочью остается значительный

объем газа, который не поддерживает горения. В связи с этим эту часть воздуха он назвал мефитическим или испорченным воздухом. Детальные исследования этой части воздуха были выполнены в 1787 г. А. Л. Лавуазье, который показал, что эта часть воздуха представляет собой индивидуальный химический элемент, который не горит, не поддерживает горения, и в нем задыхаются все живые организмы. Учитывая это, А. Л. Лавуазье назвал это вещество азотом, что в переводе с греческого языка означает «безжизненный, не поддерживающий жизни». Однако это название не соответствует той огромной роли, которую выполняет азот в жизни на Земле. Более адекватное название, отвечающее роли азота в жизни, дал этому элементу Ж. А. К. Шапталь, который назвал его Nitrogenium, что в переводе с латинского языка означает «рождающий селитру».

В XVIII в. И. Р. Глаубер установил, что растения способны усваивать азот из его солей, при этом урожайность сельскохозяйственных культур увеличивается, поэтому впервые он обосновал необходимость внесения их в почву. В это же время в результате многолетних наблюдений было установлено, что при выращивании бобовых растений после снятия урожая почва на этих участках становится более плодородной. В 1838 г. Ж. Б. Буссенго установил, что бобовые растения обогащают почву азотом.

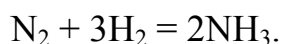
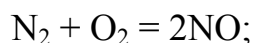
Таким образом, появилось два способа повышения урожайности сельскохозяйственных культур – внесение в почву азотсодержащих солей и посев бобовых растений. Оба способа связаны с необходимостью фиксации атмосферного азота и перевода его в форму, доступную для усвоения растениями.

Первый способ может быть осуществлен техническими приемами путем взаимодействия азота с кислородом, водородом с получением аммиака, азотной кислоты и их солей, а второй способ – биологическим методом путем связывания азота бобовыми растениями.

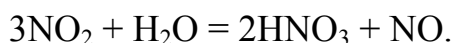
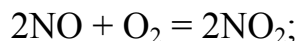
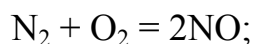
Наиболее простым из этих способов является биологический, так как он происходит самопроизвольно при обычных условиях, не требуя затрат энергии и дорогостоящих реагентов. Однако механизм биологической фиксации азота долгое время оставался неясным. Вначале предполагали, что фиксация азота из воздуха осуществляется листьями бобовых растений, однако эта гипотеза не подтвердилась. В 1865 г. М. С. Воронин, исследуя клубеньки

бобовых растений, установил, что они содержат микроорганизмы, в состав которых входит большое количество азота. Позднее было установлено, что в состав этих бактерий входит фермент нитрогеназа, содержащий переходные металлы – молибден и железо. Оказалось, что именно эти металлы являются катализаторами синтеза аммиака. Следовательно, в основе фиксации атмосферного азота клубеньковыми бактериями бобовых растений лежат процессы адсорбции молекул азота на поверхности ферментов и восстановления азота с помощью переходных металлов. Однако биологический метод фиксации атмосферного азота протекает с очень малой скоростью и позволяет накопить в почве не более 100 кг азота на 1 га, что явно недостаточно для получения высоких урожаев. Кроме того, биологический метод фиксации азота не позволяет получать его соединения, широко используемые в технике.

Поэтому основную роль в освоении промышленных методов фиксации атмосферного азота сыграли технические методы, которые основаны на взаимодействии азота с кислородом или водородом по следующим реакциям:



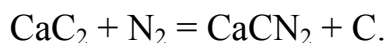
Реализация этих реакций позволяет получать азотную кислоту, аммиак и их соли из доступных источников сырья и тем самым обеспечить народное хозяйство столь необходимыми продуктами. Поэтому попытки реализовать эти реакции начали осуществляться с момента открытия азота. Впервые возможность прямого окисления азота кислородом была доказана английскими учеными Г. Кавендишем и Дж. Пристли в 1781 г. Пропуская воздух через электрический разряд и поглощая продукты реакции раствором щелочи, они обнаружили в растворе селитру. Тем самым была доказана возможность получения азотной кислоты путем прямого окисления азота кислородом по реакциям:



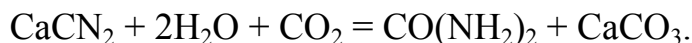
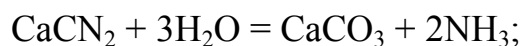
С момента открытия этого процесса предпринимались многочисленные попытки применить этот процесс на практике. В 1859 г.

на способ получения азотной кислоты путем окисления азота кислородом в электрической дуге Лефевр был выдан патент во Франции. Однако из-за отсутствия дешевых источников получения электрической энергии этот процесс не был реализован. Реализовать его удалось только в 1902 г. в США на базе гидроэлектростанции, сооруженной у Ниагарского водопада. Процесс окисления азота осуществлялся в дуговых печах при температурах около 3000°C. При этом концентрация оксидов азота в отходящих газах не превышала 2%, а расход электроэнергии составлял около 70 000 кВт · ч/т связанного азота. Из-за несовершенства конструкции дуговых печей этот завод просуществовал до 1904 г. и был закрыт. Поскольку других методов фиксации атмосферного азота не было, а потребность в соединениях азота росла, то несмотря на огромные затраты электрической энергии, метод прямого окисления азота кислородом в дуговых печах начал внедряться во многих странах. С 1904 по 1932 г. во всем мире было построено около 30 заводов по получению азотной кислоты с использованием усовершенствованных конструкций дуговых печей, однако существенно снизить расход электроэнергии не удалось. Поэтому эти заводы просуществовали до 1932 г. и были закрыты в связи с разработкой более эффективных методов фиксации азота – цианамидного и аммиачного.

Цианамидный метод был открыт Дж. Франком и Н. Каро в 1895 г. Они установили, что карбид кальция при температуре 1000–1100°C способен поглощать азот с образованием цианамид кальция по реакции:



Чистый цианамид кальция содержит 35% азота в усвояемой форме и может быть использован в качестве удобрения или исходного сырья для получения аммиака или карбамида по реакциям:



Затраты энергии на получение 1 т связанного азота цианамидным методом составляют около 15 000 кВт · ч, что в 4 раза ниже по сравнению с электродуговым методом. Поэтому с 1906 г. этот метод стал быстро распространяться во многих странах, вытесняя электродуговой. Однако технология получения аммиака и карбамида из цианамид кальция была чрезвычайно сложной, поэтому и

этот метод фиксации атмосферного азота широкого распространения не получил.

Решающую роль в разработке промышленного метода фиксации атмосферного азота сыграл аммиачный метод, основанный на прямом взаимодействии азота с водородом. Первые попытки осуществить этот процесс были предприняты во многих странах после установления химического состава аммиака французским ученым К. Л. Бертолле в 1784 г. и безуспешно продолжались в течение всего XIX в. Л. Остиным в Англии, Ф. Кюльманом во Франции, Ф. Велером в Германии. Многие исследователи пришли к ошибочному выводу, что эта реакция вообще неосуществима. Безуспешные попытки реализовать данный процесс объясняются высокой химической инертностью азота, а также тем, что к этому времени не было детально разработано учение о равновесии, кинетике и катализе химических реакций. Значительные успехи в этом направлении были достигнуты только в конце XIX – начале XX в. В этот период немецкие ученые Ф. Габер, К. Бош и Г. Ван-Оордт выполнили огромный объем исследований по изысканию активных и дешевых катализаторов и предложили использовать для синтеза аммиака железный катализатор, промотированный оксидами алюминия и калия. Для увеличения выхода аммиака было предложено осуществлять процесс синтеза при давлении 20–30 МПа и температуре 450–550°C по циркуляционной схеме. Эти исследования легли в основу промышленной технологии синтеза аммиака. Первая промышленная установка по синтезу аммиака была построена в Германии в 1912 г. Мощность установки составила 1000 т аммиака в год. Этот способ фиксации азота оказался наиболее экономичным. Расход энергии на 1 т связанного азота в зависимости от вида исходного сырья составлял от 2000 до 4000 кВт · ч, что в 15–20 раз ниже по сравнению с электродуговым методом и в 4–5 раз ниже по сравнению с цианамидным. Таким образом, в результате многолетних исследований была решена важнейшая народнохозяйственная проблема – разработан и внедрен эффективный метод фиксации азота, что позволило удовлетворить потребность человечества в азотных удобрениях и других соединениях азота и, тем самым, решить проблему увеличения производства продуктов питания.

Важность этой работы была по достоинству оценена присуждением Ф. Габеру и К. Бошу Нобелевских премий. После Первой

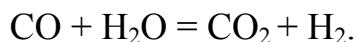
мировой войны было развернуто строительство заводов по производству аммиака по способу Ф. Габера и К. Боша во многих странах мира. В СССР первая установка по производству аммиака построена в 1928 г. на Чернореченском химическом заводе. В предвоенный период в СССР было построено семь заводов по производству аммиака суммарной мощностью 400 тыс. т/год. В этот период единичная мощность установки составляла 20–30 т/сут.

В послевоенный период масштабы производства аммиака во всем мире резко возросли. Развитие производства аммиака осуществлялось путем строительства новых заводов и увеличения их единичной мощности. В 50-х гг. XX в. были созданы установки с единичной мощностью 200–300 т/сут, в 60-х – 1360–1500 т/сут. В результате мировое производство аммиака к 2000 г. достигло 120 млн. т/год и продолжает непрерывно увеличиваться.

В Республике Беларусь производство аммиака и азотных удобрений было начато в 1963 г. в г. Гродно. В настоящее время на ОАО «Гродно Азот» функционируют два цеха синтеза аммиака суммарной мощностью 900 тыс. т/г. К 2015 г. намечено увеличить производство аммиака на этом предприятии в 1,5 раза. Аналогичные тенденции наблюдаются во всем мире. Главными направлениями совершенствования технологии синтеза аммиака являются изыскание новых высокоактивных катализаторов, снижение энергетических затрат и дальнейшее укрупнение единичной мощности агрегатов.

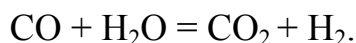
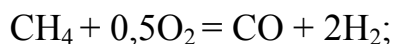
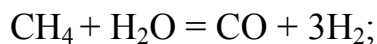
Успешное решение проблемы синтеза аммиака потребовало разработки эффективных способов получения азота и водорода. Основным способом получения азота является сжижение воздуха с последующим разделением жидкого воздуха на азот и кислород методом ректификации. Сжижение воздуха происходит при температурах 80–90 К. Для достижения столь низких температур используются холодильные циклы, основанные на понижении температуры при расширении сжатого воздуха в дроссельных вентилях или в детандерах. К настоящему времени разработано большое количество холодильных циклов. Наиболее экономичным из них является холодильный цикл низкого давления с расширением сжатого воздуха в турбодетандерах, разработанный академиком П. Л. Капицей в 1939 г. При ректификации жидкого воздуха можно получить чистый азот, который используется для синтеза аммиака.

Сырьем для получения водорода является вода, твердое, жидкое и газообразное топливо. До середины пятидесятих годов прошлого столетия основным способом получения водорода для синтеза аммиака являлась газификация твердого топлива с последующей конверсией оксида углерода водяным паром по реакции



В настоящее время основным сырьем для производства водорода являются природные и попутные газы, содержащие до 98% метана.

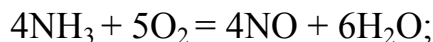
Получение водорода осуществляется путем окисления природного газа водяным паром, кислородом или смесью окислителей с последующей конверсией оксида углерода по реакциям:



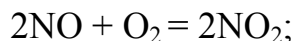
Огромные запасы природного газа создали необходимые предпосылки для строительства крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака.

Увеличение масштабов производства аммиака обусловило необходимость разработки способов получения оксидов азота и азотной кислоты путем контактного окисления аммиака. Возможность реализации такого процесса на платиновом катализаторе была показана Ф. Кюльманом в 1839 г. На основе его работ В. Ф. Оствальд в 1907 г. разработал промышленный метод получения азотной кислоты, который был реализован в Германии. Этот метод включает три стадии:

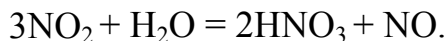
1) окисление аммиака кислородом на платиновом катализаторе:



2) окисление оксида азота (II) кислородом:



3) абсорбция оксида азота (IV) водой:



Образовавшийся вторичный оксид азота (II) возвращается на окисление.

В России первый завод по производству азотной кислоты путем контактного окисления аммиака был построен в пос. Юзовке (ныне г. Донецк) в 1916 г. на основе работ, выполненных под руководством И. И. Андреева. Мощность этого завода составляла 10 000 т/год.

В дальнейшем развитие производства азотной кислоты осуществлялось путем интенсификации процессов за счет применения повышенного давления и повышения единичной мощности агрегатов. Современные агрегаты имеют единичную мощность до 400 тыс. т HNO_3 в год. Большим достижением в развитии азотной промышленности явилась разработка и внедрение процесса синтеза карбамида по способу А. И. Базарова на основе синтетического аммиака, которое было осуществлено в Германии в 1921 г.

Таким образом, в начале XX в. благодаря усилиям многих ученых удалось преодолеть все трудности, возникающие при фиксации атмосферного азота, что позволило создать весь цикл азотной промышленности – синтез аммиака, производство азотной кислоты и азотных удобрений.

Потребность в этих продуктах непрерывно возрастает, поэтому масштабы производства соединений азота во всем мире к 2010 г. увеличились до 200 млн. т/год.

Основными направлениями развития азотной промышленности является укрупнение единичной мощности агрегатов, интенсификация технологических процессов за счет оптимизации технологических параметров, снижение энергетических затрат и уменьшение загрязнения окружающей среды.

ГЛАВА 1. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФИКСАЦИЯ АЗОТА

Под высокотемпературной фиксацией азота понимают метод прямого взаимодействия азота с кислородом под воздействием высоких температур по реакции



Несмотря на высокие энергетические затраты, этот процесс по-прежнему привлекает внимание ученых и практиков ввиду неограниченных запасов сырья, в качестве которого используется воздух, и возможности сооружения заводов в любой точке земного шара.

Реакция взаимодействия азота с кислородом является обратимой, сильно эндотермичной и протекает без изменения числа газовых молей. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье реакцию для смещения ее равновесия вправо нужно осуществлять при возможно более высоких температурах, причем давление не должно оказывать влияния на равновесие реакции.

Для определения количественного влияния технологических параметров на выход оксида азота необходимо знать константу равновесия реакции

$$K_p = \frac{C_{\text{NO}}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}}.$$

По данным Нернста, зависимость константы равновесия от температуры описывается следующим уравнением:

$$\lg K_p = -\frac{9452}{T} + 1,0884.$$

Зная значения константы равновесия и состав исходной газовой смеси, можно рассчитать равновесную концентрацию оксида азота при любых температурах. Для воздуха $C_{\text{N}_2} = 78,09\%$, $C_{\text{O}_2} = 20,8\%$. Обозначив через x равновесную концентрацию оксидов азота, получим:

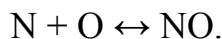
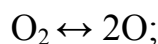
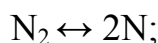
$$K_p = \frac{C_{\text{NO}}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{O}_2}} = \frac{x^2}{(78,09 - 0,5x)(20,8 - 0,5x)} \approx \frac{x^2}{1646}.$$

При использовании эквимолекулярной смеси азота с кислородом уравнение принимает вид:

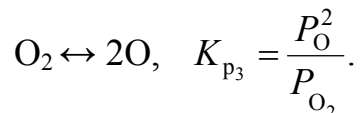
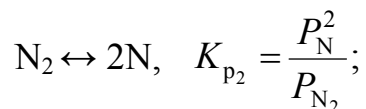
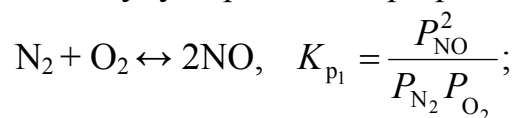
$$K_p = \frac{x^2}{(50 - 0,5x)(50 - 0,5x)} \approx \frac{x^2}{2500}.$$

Решая эти уравнения относительно x , можно рассчитать равновесную концентрацию оксида азота при любых температурах.

Однако эти уравнения справедливы только для температур не более 2500 К, при которых не протекает диссоциация молекул азота и кислорода на атомы. При более высоких температурах могут протекать реакции диссоциации молекул азота и кислорода:



Реакция образования оксида азота из атомарных азота и кислорода становится экзотермической и протекает с уменьшением объема. Поэтому при повышении температуры равновесная концентрация оксида азота снижается, а при повышении давления возрастает. При температуре выше 2500 К в реакционной смеси будут присутствовать пять компонентов – N_2 , O_2 , N , O и NO . Поэтому для расчета состава равновесной газовой смеси необходимо решить систему из пяти уравнений. Для решения этой задачи примем объем газовой смеси за единицу. Обозначим равновесные концентрации NO , N , O , N_2 , и O_2 через x , y , z , q и e в долях единицы. В указанной смеси будут протекать три реакции:



Для определения неизвестных величин составим систему из пяти уравнений:

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}} = \frac{x^2}{qe};$$

$$K_{p_2} = \frac{P_N^2}{P_{N_2}} = \frac{y^2}{q} P_{\text{общ}};$$

$$K_{p_3} = \frac{P_O^2}{P_{O_2}} = \frac{z^2}{e} P_{\text{общ}};$$

$$x + y + z + q + e = 1;$$

$$a = \frac{C_{N_2}}{C_{O_2}} = \frac{q + 0,5x + 0,5y}{e + 0,5x + 0,5z},$$

где a – соотношение концентраций азота и кислорода в исходном газе.

Значения констант равновесия реакций при различных температурах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант равновесия K_1, K_2, K_3

| T, K | K_1 | K_2 | K_3 |
|--------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 1000 | $5,834 \cdot 10^{-9}$ | $7,655 \cdot 10^{-44}$ | $3,492 \cdot 10^{-20}$ |
| 1500 | $8,974 \cdot 10^{-6}$ | $3,481 \cdot 10^{-27}$ | $2,177 \cdot 10^{-11}$ |
| 2000 | $3,516 \cdot 10^{-4}$ | $7,62 \cdot 10^{-19}$ | $5,321 \cdot 10^{-7}$ |
| 2500 | $3,177 \cdot 10^{-3}$ | $8,091 \cdot 10^{-14}$ | $2,41 \cdot 10^{-4}$ |
| 3000 | $1,317 \cdot 10^{-2}$ | $1,854 \cdot 10^{-10}$ | $1,439 \cdot 10^{-2}$ |
| 3500 | $3,891 \cdot 10^{-2}$ | $4,721 \cdot 10^{-8}$ | $2,686 \cdot 10^{-1}$ |
| 4000 | $8,413 \cdot 10^{-2}$ | $3,048 \cdot 10^{-6}$ | 2,416 |
| 4500 | $1,524 \cdot 10^{-1}$ | $7,851 \cdot 10^{-5}$ | $1,34 \cdot 10^1$ |
| 5000 | $2,438 \cdot 10^{-1}$ | $1,069 \cdot 10^{-3}$ | $5,274 \cdot 10^1$ |

Решив указанную систему уравнений, можно рассчитать значение равновесной концентрации оксида азота в газовой смеси как с учетом, так и без учета диссоциации молекул кислорода и азота на атомы. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость равновесной концентрации оксида азота от температуры при давлении, равном 0,1 МПа

| T, K | Равновесная концентрация NO, % об. | |
|--------|------------------------------------|----------------------|
| | без учета диссоциации | с учетом диссоциации |
| 1810 | 0,37 | 0,37 |
| 2400 | 1,50 | 1,50 |

Окончание табл. 2

| T, K | Равновесная концентрация NO, % об. | |
|--------|------------------------------------|----------------------|
| | без учета диссоциации | с учетом диссоциации |
| 2675 | 2,23 | 2,10 |
| 3000 | 4,446 | 4,067 |
| 4000 | 8,926 | 4,03 |
| 5000 | 15,25 | 1,755 |

Графически зависимость равновесной концентрации NO в газовой смеси от температуры и давления представлена на рис. 1.

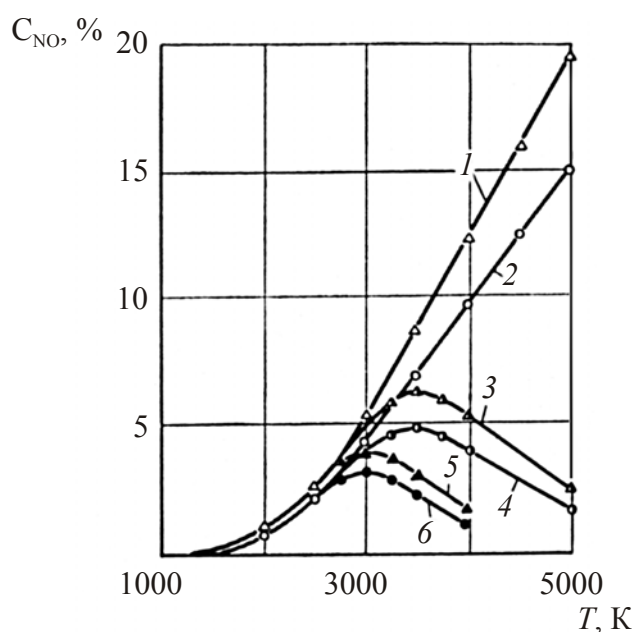


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации NO от температуры и давления:

- 1 – стехиометрическая смесь без учета диссоциации;
- 2 – воздух без учета диссоциации; 3 – стехиометрическая смесь с учетом диссоциации N_2 и O_2 ($P_{общ} = 1$ ат); 4 – воздух с учетом диссоциации N_2 и O_2 ($P_{общ} = 1$ ат);
- 5 – стехиометрическая смесь с учетом диссоциации N_2 и O_2 ($P_{общ} = 50$ мм рт. ст.); 6 – воздух с учетом диссоциации N_2 и O_2 ($P_{общ} = 50$ мм рт. ст.)

Представленные данные показывают, что при учете диссоциации молекул азота и кислорода на атомы на кривой зависимости равновесной концентрации NO в газовой смеси наблюдается максимум в области температур 3000–3500 К. При дальнейшем повышении температуры концентрация NO снижается, что ха-

рактенно для обратимых экзотермических реакций. Повышение давления приводит к увеличению выхода NO, а положение максимума смещается в область более высоких температур. Таким образом, для процесса высокотемпературной фиксации азота существует оптимальный температурный режим в интервале 3000–3500 К. Для увеличения выхода NO необходимо применять повышенные давления.

Для выбора оптимальных параметров кроме условий равновесия необходимо знать и кинетические закономерности процесса. Как известно, для обратимых реакций суммарная скорость процесса определяется как разность скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{dP_{\text{NO}}}{d\tau} = K_1 P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2} - K_2 P_{\text{NO}}^2,$$

где P_{N_2} , P_{O_2} , P_{NO} – парциальные давления компонентов, Па; τ – время протекания реакции, с; K_1 и K_2 – константы скорости прямой и обратной реакций, $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Значения констант скоростей K_1 и K_2 представлены на рис. 2.

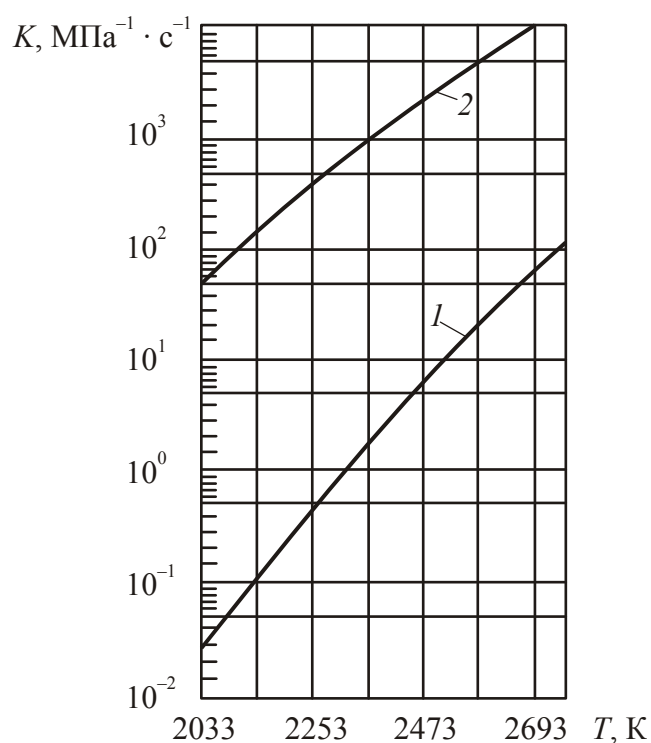


Рис. 2. Константы скорости реакций образования K_1 (I) и разложения K_2 (2) оксида азота (II)

Скорость протекания реакции сильно зависит от температуры. По данным Г. У. Райзера, время достижения равновесной концентрации при различных температурах составляет:

| | | | | | |
|-----------|------|------|---------------------|---------------------|---------------------|
| T, K | 1700 | 2000 | 2300 | 3000 | 4000 |
| τ, c | 140 | 1 | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,5 \cdot 10^{-6}$ |

При высоких температурах эта реакция протекает практически мгновенно. Для объяснения этого факта Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий предложили цепной механизм образования оксида азота:



Ими было установлено, что при высокотемпературной фиксации азота время образования NO определяется тепловым процессом.

Второй особенностью этой реакции является то, что константа скорости обратной реакции в 1000 раз больше константы скорости прямой реакции. В связи с этим при медленном охлаждении реакционной смеси образовавшийся оксид азота полностью разложится на азот и кислород. Для сохранения образовавшегося оксида азота необходима исключительно высокая скорость охлаждения реакционной смеси до температуры $\sim 1700 K$, которая должна составлять $10^6 - 10^8 K/c$. Следовательно, в состав установки по высокотемпературной фиксации азота должно входить закалочное устройство.

Процесс высокотемпературной фиксации азота состоит из следующих стадий:

- 1) нагревание воздуха до высоких температур;
- 2) закалка реакционной смеси до $1700 K$;
- 3) охлаждение продуктов реакции и окисление NO и NO_2 ;
- 4) выделение оксидов азота адсорбционным или абсорбционным методом с получением азотной кислоты.

Для нагревания воздуха до высоких температур или возбуждения молекул азота и кислорода используются следующие методы:

- термический, основанный на сжигании газообразного или жидкого топлива;
- электрический (электрический разряд, электрическая дуга или плазма);
- радиационно-химический, основанный на облучении воздуха частицами высокой энергии в ядерном реакторе.

К настоящему времени все эти методы прошли опытно-промышленную проверку, в результате которой получены данные, позволяющие оценить технико-экономические показатели каждого процесса и возможности их практической реализации.

В Висконсинском университете (США) был испытан регенеративный способ получения оксида азота из воздуха путем сжигания подогретого природного газа на установке, схема которой представлена на рис. 3. Процесс осуществляют в двух печах, заполненных термостойкой кусковой насадкой из оксидов магния или циркония по циклической схеме. В первом цикле воздух проходит через первую печь 1, где соприкасается с горячей насадкой и нагревается до 1700 К. Затем к нагретому воздуху через штуцер 4 добавляют природный газ, при горении которого развивается температура до 2370 К и идет окисление азота кислородом с образованием NO. Концентрация NO в газовой смеси составляет около 2%.

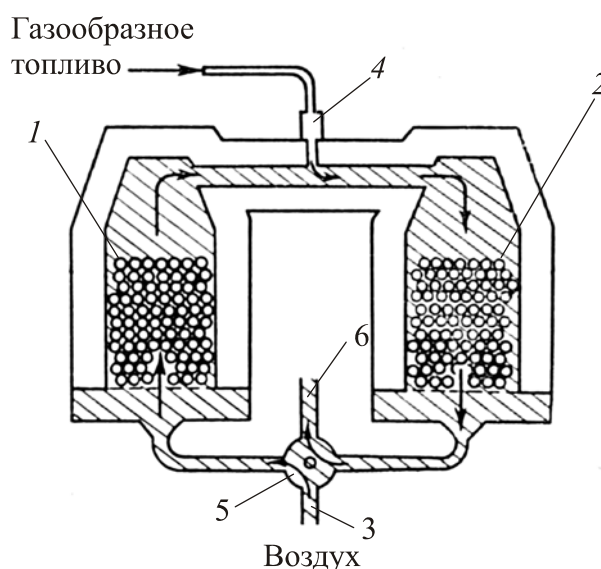


Рис. 3. Схема регенеративного метода получения оксида азота (II):

- 1, 2 – печь-регенератор; 3 – штуцер для подачи воздуха;
- 4 – штуцер для подачи природного газа;
- 5 – вентиль для переключения потока газов;
- 6 – штуцер для вывода продуктов реакции

Для сохранения образовавшегося оксида азота необходимо интенсивное охлаждение газовой смеси (закалка). С этой целью газовая смесь подается во вторую печь 2, где соприкасается с холодной насадкой и быстро охлаждается до температуры 570 К.

В следующем цикле направление воздуха изменяется. Образовавшийся оксид азота выделяют из охлажденной газовой смеси путем адсорбции на силикагеле. После насыщения силикагеля осуществляют десорбцию оксидов азота при нагревании для получения концентрированных оксидов азота. Расход условного топлива на 1 т связанного азота составляет 8–10 т. Поэтому этот метод промышленного применения не получил.

Для повышения концентрации NO было предложено осуществлять сжигание газообразного топлива в воздухе, обогащенном кислородом при повышении давления.

Так, А. Л. Томпсон, сжигая пропан в газовой смеси, содержащей 40% N_2 и 60% O_2 , при давлении 0,35–0,85 МПа достиг температуры 3000 К, при этом концентрация NO в газовой фазе была повышена до 3,5–4,0%. Закалка реакционной смеси до температуры 1500 К осуществляется в скоростном водяном холодильнике, что исключает возможность полезного использования теплоты дымовых газов. Кроме того, для осуществления такого процесса необходимо строительство воздухоразделительной установки. По этим причинам энергетические затраты на связывание азота оставались очень высокими, что исключало возможность промышленной реализации этих процессов.

Вторая группа методов нагревания воздуха до высокой температуры основана на использовании электрической энергии. Эти процессы были реализованы в дуговых печах, плазмотронах и в газовых разрядах высокой частоты.

Как уже указывалось во введении, первая промышленная установка по получению оксидов азота путем окисления азота кислородом в дуговых печах была построена в США на базе гидроэлектростанции, сооруженной у Ниагарского водопада в 1902 г. Однако из-за несовершенства конструкции дуговых печей расход электроэнергии на 1 т связанного азота составлял около 70 000 кВт · ч. Поэтому эта установка просуществовала до 1904 г., после чего была закрыта.

В дальнейшем работами Х. Биркеянда и С. Эйде в Норвегии, А. Горбова и В. Миткевича в России конструкции дуговых печей были усовершенствованы, в результате чего расход энергии на одну тонну связанного азота удалось снизить до 50 000 кВт · ч.

С использованием этих печей в ряде стран было построено около 30 заводов по получению азотной кислоты, однако из-за высокого расхода электроэнергии эти заводы просуществовали до 1932 г., после чего были закрыты.

Большие надежды возлагались на осуществление процесса прямого окисления азота кислородом в плазменных реакторах. В этих реакторах дуговой разряд с высокой плотностью тока возникает между вольфрамовым катодом и водоохлаждаемым анодом в магнитном поле в струе аргона или азота. При этом в плазменной струе развивается температура до 10 000 К. После смешения с воздухом средне-массовую температуру в струе можно довести до 3000–4000 К, а давление до нескольких мегапаскалей. В этих условиях концентрация оксидов азота может возрасти до 5–7%, что вполне приемлемо для создания промышленной установки по получению азотной кислоты.

Наибольшее количество исследований по разработке плазмохимического метода получения оксидов азота было выполнено в 60–70-х гг. XX в. В результате проведения исследований было установлено, что оптимальная температура в плазменной струе должна составлять 3700 К, давление – 2–3 МПа, скорость закалки газовой смеси – 10^8 К/с. В этих условиях концентрация NO в газовой смеси составляет ~5%, а расход энергии на 1 т NO – 13000 кВт · ч. При предварительном подогреве воздуха до 1500–2000 К расход энергии можно снизить до 6000–8000 кВт · ч на 1 т NO. Схема плазмохимической установки по получению оксидов азота представлена на рис. 4.

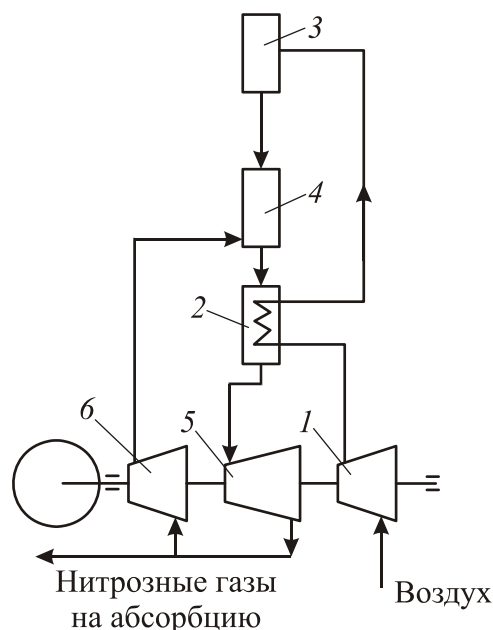


Рис. 4. Схема плазмохимической установки для получения оксидов азота:

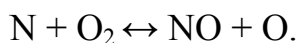
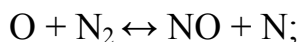
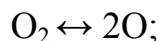
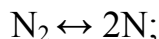
- 1 – компрессор; 2 – теплообменник; 3 – плазмотрон;
4 – закалочное устройство; 5 – газовая турбина;
6 – циркуляционный компрессор

Принцип действия установки заключается в следующем: воздух сжимается в турбокомпрессоре до давления 2–3 МПа, затем подогревается в теплообменнике 2 нитрозными газами до 1500 К и подается в плазмотрон 3, где развивается температура ~3500 К. Образовавшиеся нитрозные газы подаются в закалочное устройство 4, где смешиваются с охлажденным циркуляционным газом, в результате чего температура снижается до 1800 К. Скорость охлаждения составляет 10^6 – 10^8 К/с.

Далее нитрозные газы охлаждаются в теплообменнике 2 до 1000–1100 К, нагревая исходный воздух до 1500 К, после чего расширяются в газовой турбине 6 до атмосферного давления и сильно охлаждаются. Газовая турбина установлена на одном валу с компрессором для сжатия воздуха, в результате чего достигается рекуперация энергии сжатия. После газовой турбины часть нитрозных газов подается на окисление NO и абсорбцию водой с получением азотной кислоты, а большая часть сжимается циркуляционным компрессором 6 до исходного давления и подается в закалочное устройство, где смешивается с горячими нитрозными газами, выходящими из плазмотрона, в результате чего осуществляется их резкая закалка.

Такая установка может быть построена в любой точке земного шара с использованием неограниченных запасов исходного сырья – воздуха. Однако энергетические затраты на 1 т связанного азота плазмохимическим методом в 4–5 раз больше, чем аммиачным методом. Поэтому до настоящего времени плазмохимический метод промышленного применения не получил.

Наряду с высокотемпературными методами фиксации атмосферного азота определенный интерес представляет и радиационно-химический метод, основанный на облучении воздуха частицами высокой энергии в ядерном реакторе – осколками деления ядер урана, нейтронами, γ - и β -лучами. При облучении молекулы азота и кислорода ионизируются и распадаются на атомы, которые вступают во взаимодействие друг с другом с образованием NO по схеме:

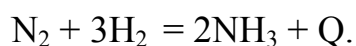


Температура воздуха при пропускании его через активную зону реактора повышается до 900 К, а концентрация оксидов азота возрастает до 0,5–1%. Образовавшиеся нитрозные газы охлаждаются в паровом котле до 500 К и снова возвращаются в реактор. При многократной циркуляции концентрация оксидов азота в нитрозных газах может достичь 10–11%, после чего они направляются на абсорбцию водой с получением азотной кислоты. По энергетическим затратам радиационно-химический метод фиксации азота приближается к аммиачному. Однако в воздухе при его облучении могут накапливаться радиоактивные изотопы ^{41}Ar , ^{14}C , ^{53}Fe и другие, трудность выделения которых сдерживает практическую реализацию этого способа.

Таким образом, высокотемпературные методы фиксации азота являются весьма энергоемкими, поэтому в обозримой перспективе они не могут конкурировать с аммиачным методом, который в настоящее время является единственным промышленным методом получения всех соединений азота.

ГЛАВА 2. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТА И КИСЛОРОДА ИЗ ВОЗДУХА КРИОГЕННЫМ МЕТОДОМ

В настоящее время основным промышленным методом фиксации азота является аммиачный, основанный на взаимодействии азота с водородом по реакции



Исходным сырьем для синтеза аммиака являются чистые азот и водород, содержащие не более 0,001% кислорода. Столь чистые вещества в природе отсутствуют, поэтому их нужно получать из природных источников искусственными методами. Исходным сырьем для получения чистого азота является воздух. Состав воздуха и физические свойства его компонентов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав воздуха и свойства его компонентов

| Компонент | Содержание в воздухе, % об. | Температура кипения, °С, при 760 мм рт. ст. | Критическая температура, °С | Критическое давление, атм |
|-----------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---------------------------|
| Азот | 78,09 | –195,75 | –146,9 | 33,54 |
| Кислород | 20,95 | –182,47 | –118,8 | 49,71 |
| Аргон | 0,93 | –185,80 | –122,4 | 48,0 |
| СО ₂ | 0,03 | –78,50 | 31,0 | 72,4 |
| Неон | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | –246,10 | –228,7 | 26,86 |
| Гелий | $5,24 \cdot 10^{-4}$ | –268,90 | –268,0 | 2,26 |
| Криптон | $1 \cdot 10^{-4}$ | –153,20 | –63,8 | 54,18 |
| Ксенон | $8 \cdot 10^{-6}$ | –108,10 | 16,6 | 57,64 |
| Водород | $5 \cdot 10^{-5}$ | –252,80 | –239,4 | 12,8 |

Основными компонентами воздуха являются азот, кислород и углекислый газ. Кроме того, в воздухе присутствуют инертные газы, которые не оказывают влияния на процесс синтеза аммиака. Поэтому для получения чистого азота необходимо выделить из воздуха кислород и углекислый газ. Эта задача может быть решена двумя методами – связыванием кислорода в виде нелетучих или легко поглощаемых соединений или сжижением воздуха и последующим разделением его компонентов методом ректификации. Первый метод основан на пропускании воздуха над раскаленными

металлами. При этом кислород, реагируя с металлами, образует нелетучие оксиды. Таким методом можно получить чистый азот, однако эти методы неприемлемы для организации крупнотоннажного производства аммиака.

Поэтому основным методом получения чистого азота является сжижение воздуха с последующим разделением жидкого воздуха методом ректификации.

Этот метод позволяет получать из воздуха наряду с чистым азотом кислород, аргон и редкие инертные газы, поэтому он имеет широкое применение в химической, металлургической и других отраслях промышленности. Для сжижения воздух необходимо охладить до очень низких температур. От воздуха при его охлаждении сначала отнимается теплота перегрева и он превращается в сухой насыщенный пар. При дальнейшем охлаждении от насыщенного пара отнимается теплота конденсации и он превращается в жидкость. Воздух для его сжижения необходимо охладить до температуры кипения, которая составляет под атмосферным давлением $(-191,8) - (-193,7)^{\circ}\text{C}$.

Как известно, температура кипения газов зависит от давления – с увеличением давления температура кипения газов повышается. Однако для каждого газа существует строго определенная температура, выше которой он не может быть превращен в жидкость ни при каком, даже очень высоком давлении. Эта температура называется критической, а давление, при котором происходит сжижение газов, имеющих критическую температуру, также называется критическим.

Для воздуха критическая температура составляет $-140,7^{\circ}\text{C}$, а критическое давление – 37,2 атм.

Таким образом, повышая давление воздуха до критического, можно повысить температуру его конденсации с $-193,7$ до $-140,7^{\circ}\text{C}$.

Однако хладагенты, имеющие столь низкую температуру, в природе отсутствуют. Поэтому решить проблему охлаждения газов до низких температур удалось только с использованием эффекта Джоуля – Томпсона, которые в 1852 г. установили, что температура сжатых реальных газов при их расширении (дросселировании) изменяется, причем в большинстве случаев она понижается. Основываясь на эффекте Джоуля – Томпсона, К. Линде в 1895 г. разработал исключительно простой метод сжижения газов, который

получил дальнейшее развитие в трудах многих ученых и широкое распространение в промышленности.

Как известно, зависимость между давлением, объемом и температурой газов определяется уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$PV = mRT.$$

Однако это уравнение справедливо только для идеальных газов. Для расчета параметров реальных газов, особенно в области высоких давлений и низких температур, наиболее применимо уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

В это уравнение входят поправки $\frac{a}{V^2}$ и b . Поправка $\frac{a}{V^2}$ учитывает силы взаимного притяжения между молекулами газа (внутреннее давление), а поправка b – несжимаемый объем газа (объем молекул).

Из этого уравнения следует, что параметры реальных газов после сжатия или расширения будут существенно отличаться от параметров идеальных газов, рассчитанных по уравнению Менделеева – Клапейрона.

Для объяснения явлений, происходящих при расширении сжатых реальных газов, рассмотрим процесс дросселирования. Под дросселированием понимают процесс расширения сжатых газов путем свободного истечения через сопло без совершения внешней работы. Обозначим параметры сжатого газа до дросселирования P_1, V_1, T_1 , а после дросселирования P_2, V_2, T_2 .

В момент дросселирования давление газа понижается и он расширяется. Температура идеальных газов при этом остается постоянной, но для всех реальных газов температура изменяется. При дросселировании реальный газ совершает два вида работы – внутреннюю и внешнюю. Внутренняя работа расходуется на преодоление сил взаимного притяжения между молекулами газа, а внешняя – на перемещение некоторого объема газа при том давлении, которое действует после дросселя. В соответствии с первым законом термодинамики тепло, подведенное к газу, в процессе изменения его состояния расходуется на изменение его внутренней энергии и совершение внешней работы, т. е.

$$\Delta Q = U_2 - U_1 + A_1,$$

где ΔQ – количество тепла, подведенное к газу; U_1, U_2 – внутренняя энергия газа в начале и конце процесса; A – внешняя работа, совершаемая газом.

Внутренняя энергия газа складывается из двух величин – энергии взаимного притяжения молекул и кинетической энергии движения молекул:

$$U = U' + C_V T.$$

Внешняя работа, совершаемая газом, равна произведению объема на давление:

$$A = PV.$$

Следовательно, можно записать:

$$\Delta Q = (U_2' - U_1') + C_V(T_2 - T_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1).$$

Поскольку процесс дросселирования является адиабатическим, т. е. происходит без подвода и отвода тепла, то $\Delta Q = 0$.

Следовательно,

$$(U_2' - U_1') + C_V(T_2 - T_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = 0.$$

Пользуясь этим уравнением, можно проследить за характером изменения температуры при дросселировании. С этой целью преобразуем уравнение следующим образом:

$$C_V(T_1 - T_2) = (U_2' - U_1') + (P_2 V_2 - P_1 V_1).$$

Внутренняя работа, производимая газом в процессе дросселирования ($U_2' - U_1'$), всегда положительна, так как внутренняя потенциальная энергия газа при низких давлениях всегда больше, чем при высоких, т. е. $(U_2' - U_1') > 0$. Таким образом, за счет изменения внутренней энергии газов при дросселировании их температура всегда понижается.

Общий эффект дросселирования, а следовательно, и характер изменения температуры газа определяется соотношением между внешней и внутренней работой.

Внешняя работа, совершаемая газом при дросселировании, может быть положительной, отрицательной или равной нулю, т. е. возможны три случая:

$$P_2 V_2 > P_1 V_1;$$

$$P_2 V_2 = P_1 V_1;$$

$$P_2 V_2 < P_1 V_1.$$

В первом и втором случае при дросселировании газов будет наблюдаться их охлаждение.

Для третьего случая температура газов может понижаться, повышаться или оставаться неизменной:

– если $(U_2' - U_1') > P_2 V_2 - P_1 V_1$, $\Delta T > 0$, газ охлаждается;

– если $(U_2' - U_1') = P_2 V_2 - P_1 V_1$, $\Delta T = 0$, температура не изменяется;

– если $(U_2' - U_1') < P_2 V_2 - P_1 V_1$, $\Delta T < 0$, газ нагревается.

Таким образом, величина эффекта Джоуля – Томпсона может быть положительной, отрицательной или равной нулю.

В термодинамике низких температур различают дифференциальный и интегральный эффекты Джоуля – Томпсона. За дифференциальный эффект Джоуля – Томпсона принимают изменение температуры газа при бесконечно малом изменении давления, т. е.

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{i=\text{const}}.$$

На практике за дифференциальный эффект принимают изменение температуры при понижении давления на 1 атм. Для воздуха эта величина составляет 0,25 К.

Интегральный эффект показывает суммарное изменение температуры при перепаде давления от P_1 до P_2 :

$$\Delta T_i = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_i dP = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i dP.$$

Величина эффекта Джоуля – Томпсона зависит от температуры и давления. Эта зависимость выражается эмпирическим уравнением Ноэлля:

$$\alpha_i = (a - bP) \left(\frac{273}{T} \right)^2,$$

где a и b – коэффициенты, зависящие от природы газа, для воздуха $a = 0,268$; $b = 0,00086$; P – начальное давление, атм; T – начальная температура, К.

Из уравнения Ноэлля видно, что с увеличением начального давления величина α_i уменьшается и при определенном давлении величина a будет равной произведению bP . При этом α_i станет равным нулю, т. е. при дросселировании с давления P температура изменяться не будет. При дальнейшем увеличении давления величина α_i станет отрицательной и при дросселировании с таких давлений газ будет нагреваться. Давление, при котором величина α_i равна 0, называется инверсионным. Для воздуха

$$P_{\text{инв}} = \frac{0,268}{0,00086} = 311 \text{ кгс/см}^2.$$

Величина α_i зависит и от температуры. В связи с этим в области низких температур и давлений воздух имеет вторую точку инверсии. Следовательно, для охлаждения процесс дросселирования необходимо проводить в интервале от верхней до нижней точек инверсии. За пределами этих точек температура газов будет повышаться.

Таким образом, при дросселировании сжатых реальных газов в большинстве случаев происходит понижение температуры, благодаря чему появляется возможность охладить газы до очень низких температур и перевести их в жидкое состояние. Процесс дросселирования происходит при постоянной энтальпии, поэтому при однократном дросселировании понижение температуры имеет незначительную величину, из-за чего для сжижения газов необходимо осуществлять многократное сжатие и расширение газов.

Значительно больший эффект понижения температуры достигается при расширении сжатых газов с отдачей внешней работы на сторону в цилиндрах поршневых двигателей (детандеров) или в лопатках рабочего колеса турбины (турбодетандеров). В этом случае к двум видам работы, которые совершает сжатый газ, при дросселировании добавляется третий вид, который отдается на сторону как внешняя работа расширения, а затрачиваемая на нее внутренняя энергия газа не возмещается поступлением извне. Поэтому при расширении сжатых газов с отдачей внешней работы они охлаждаются в большей степени, чем при дросселировании.

Наибольшее охлаждение газа происходит тогда, когда процесс осуществляется адиабатически, т. е. без отвода и подвода тепла при постоянной энтропии.

Для адиабатического (изоэнтропного) расширения газов абсолютные температуры и давления в начале и конце процесса связаны следующим соотношением:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}},$$

где T_1 , T_2 – начальная и конечная температура, К; P_1 , P_2 – начальное и конечное давление; K – показатель адиабаты расширения, равный отношению $C_p : C_v$. Для воздуха $K = 1,4$.

Для воздуха, расширяющегося от 8 до 0,1 МПа при начальной температуре 20°C, конечная температура T_2 , рассчитанная по указанному уравнению, равна 84 К, или –189°C. В действительности достигаемое понижение температуры меньше вычисленного.

В практических расчетах изменение температур и энтальпий газов в процессе их расширения определяют по термодинамическим диаграммам, в частности по энтропийной диаграмме $S - T$.

ХОЛОДИЛЬНЫЕ ЦИКЛЫ

Для охлаждения и сжижения газов в технике применяют холодильные циклы. Холодильным циклом называется замкнутый процесс последовательного сжатия и расширения газов, который сопровождается их нагреванием и охлаждением. Тепловые процессы, происходящие при этом, наиболее удобно изучать с помощью энтропийных диаграмм $S - T$. Диаграмма $S - T$ для воздуха представлена на рис. 5.

По этой диаграмме можно проследить ход процессов, протекающих при постоянных температуре, давлении, энтальпии, энтропии, а также определить интегральный эффект Джоуля – Томпсона, изотермический эффект дросселирования, эффекты адиабатического и политропического расширения воздуха в детандерах, долю воздуха, сжижаемого при дросселировании. На этой диаграмме нанесены:

- АБ – линия изотермического сжатия при температуре T_1 ;
- БЖ – линия дросселирования газа при $I_2 = \text{const}$; интегральный эффект дросселирования $\Delta T = T_1 - T_2$; изотермический эффект дросселирования $\Delta I = I_1 - I_2$, Дж/кг;
- БВ – линия охлаждения газа в теплообменнике при $p = \text{const}$ от температуры T_1 до T_3 ;

- ВГ – линия дросселирования при $I_3 = \text{const}$ в области влажного пара $\Delta T'' = T_3 - T_{\text{ж}}$;
- ГД – линия испарения жидкости после дросселирования, отношение ГД / ЕД определяет долю жидкости x (кг жидкости / кг сжатого газа) в конце процесса дросселирования;
- ЕГД – линия испарения сжиженного газа (теплота испарения жидкости $r = I_p - I_{\text{ж}}$, Дж/кг;
- ДА – линия нагрева в теплообменнике сухого насыщенного пара до начальной температуры T_1 при $p = \text{const}$;
- ЗД – линия адиабатического расширения газа с совершением внешней работы; изменение температуры при этом $\Delta T = T_3' - T_p$; изменение энтальпии $\Delta I = I_3' - I_p$, Дж/кг.

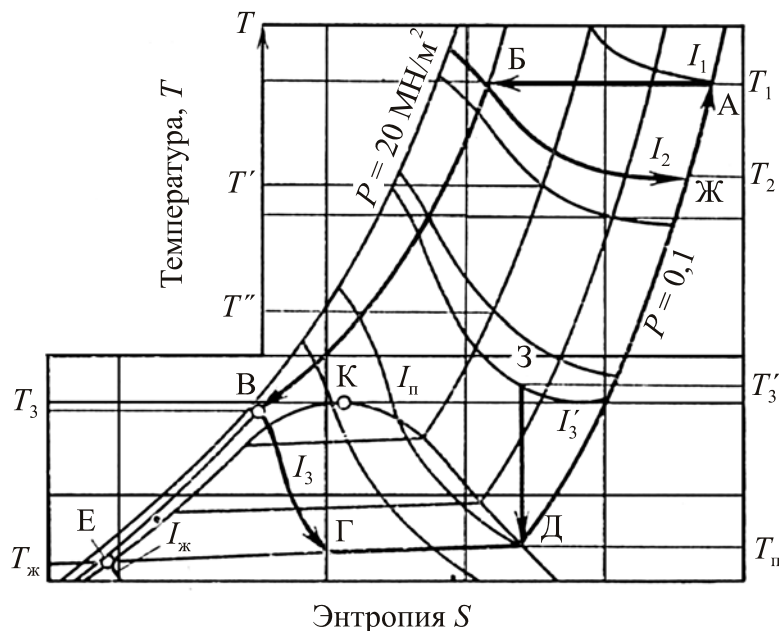


Рис. 5. Диаграмма $S - T$ для воздуха

Таким образом, зная параметры воздуха до и после расширения, можно определить долю сжиженного воздуха, а также энергетические затраты на сжижение.

Холодильные циклы, применяемые для сжижения газов, можно разделить на две группы – дроссельные циклы, основанные на использовании эффекта Джоуля – Томпсона, и детандерные, основанные на расширении газов с совершением внешней работы.

В промышленности применяется большое количество холодильных циклов. Рассмотрим некоторые из них.

Холодильный цикл высокого давления с однократным дросселированием сжатого воздуха (цикл Линде)

Схемы этого цикла и его изображение на диаграмме $S - T$ представлены на рис. 6.

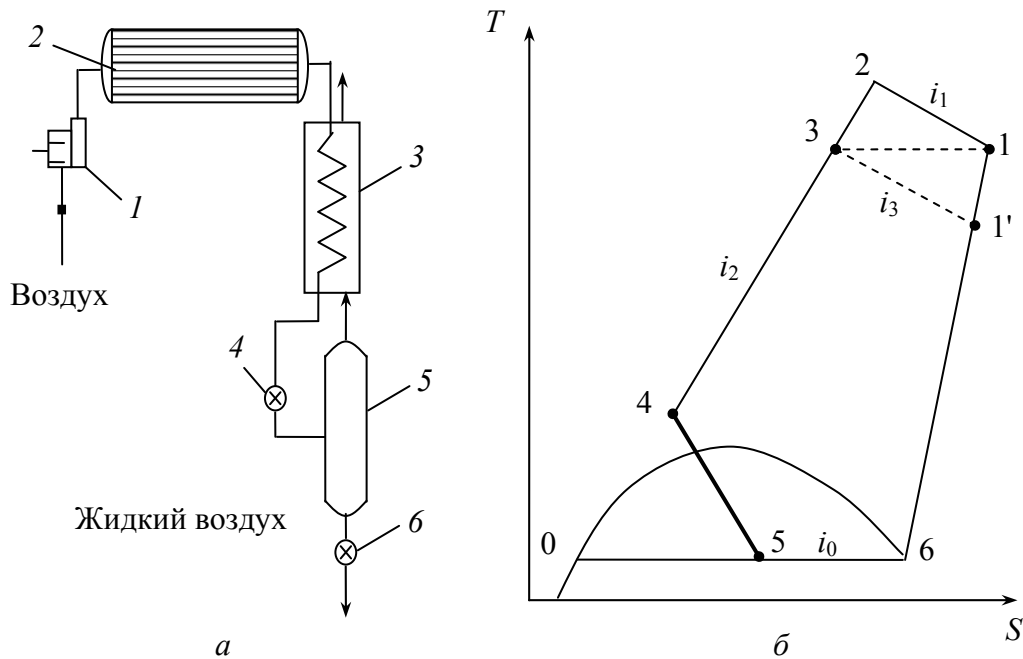


Рис. 6. Схема цикла с однократным дросселированием воздуха (а) и его изображение на диаграмме $S - T$ (б):

1 – компрессор; 2 – водяной холодильник; 3 – противоточный теплообменник; 4 – дроссельный вентиль;

5 – сборник жидкого воздуха; 6 – вентиль слива жидкого воздуха

Воздух сжимается в компрессоре до давления 20 МПа, проходит водяной холодильник 2, где охлаждается до исходной температуры и поступает в трубное пространство противоточного теплообменника 3, где охлаждается обратным потоком несконденсировавшейся части воздуха до температуры, близкой к температуре конденсации.

Затем охлажденный воздух дросселируется в вентиле 4 до исходного давления и сильно охлаждается. При этом часть воздуха конденсируется и выводится на ректификацию. Несконденсировавшаяся часть воздуха поступает в межтрубное пространство противоточного теплообменника 4, где отдает свой холод сжатому

воздуху и нагревается до исходной температуры, после чего выбрасывается в атмосферу. Изображение этого цикла на диаграмме $S - T$ представлено на рис. 6, б.

На этом рисунке линия 1–2 изображает сжатие воздуха в компрессоре; 2–3 – охлаждение воздуха в водяном холодильнике до исходной температуры; 1–3 – изотермическое сжатие воздуха; 3–4 – охлаждение сжатого воздуха в противоточном теплообменнике; 4–5 – дросселирование сжатого воздуха до исходного давления, в результате чего температура снижается и часть воздуха конденсируется; линия 5–6–1 – испарение жидкого воздуха и нагревание несконденсировавшейся части воздуха в противоточном теплообменнике до исходной температуры. Долю сжиженного воздуха x можно определить по соотношению отрезков 5–6 и 0–6:

$$x = \frac{5-6}{0-6}.$$

Для определения доли сжиженного воздуха составим тепловой баланс цикла на 1 кг воздуха.

Обозначим x – доля сжиженного воздуха; i_0 – энтальпия жидкого воздуха, кДж/кг; i_1, i_2 – энтальпия воздуха при P_1 и P_2 . С учетом тепла, отводимого в водяном холодильнике, приход тепла

$$Q_1 = i_3.$$

Расход тепла составит

$$Q_2 = xi_0 + (1 - x)i_1.$$

$Q_1 = Q_2$, следовательно

$$i_3 = xi_0 + (1 - x)i_1.$$

Решая это уравнение, получим:

$$x = \frac{i_1 - i_3}{i_1 - i_0}.$$

Однако данное уравнение не учитывает потери холода. В действительности всегда наблюдаются потери холода через теплоизоляцию и за счет недорекуперации, так как температура расширившегося воздуха на выходе из теплообменника всегда ниже исходной температуры.

С учетом потерь холода

$$x = \frac{i_1 - i_3 - q_{\text{изол}} - q_{\text{недокуп}}}{i_1 - i_0}.$$

Для расчета доли сжиженного воздуха зададимся следующими исходными данными: $P_1 = 0,1$ МПа; $T_1 = 300$ К; $P_2 = 20$ МПа. По диаграмме $S-T$ для воздуха находим $i_1 = 512$ кДж/кг; $i_3 = 477$ кДж/кг; $i_0 = 92$ кДж/кг.

Следовательно

$$x = \frac{512 - 477}{512 - 92} = 0,083 \text{ кг.}$$

Для определения энергетических затрат на сжижение определим работу сжатия 1 кг воздуха от P_1 до P_2 по формуле

$$L_{\text{из}} = 2,303RT \lg \frac{P_2}{P_1}, \text{ кгс} \cdot \text{м.}$$

Если работу сжатия выразить в киловатт-часах, то при изотермическом коэффициенте полезного действия компрессора 0,59, получим $N_{\text{изз}} = 0,22$ кВт · ч/кг, следовательно, удельные энергетические затраты на 1 кг жидкого воздуха составляют:

$$N_{\text{уд}} = \frac{0,22}{0,083} = 2,6 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг},$$

а с учетом потерь тепла эта цифра возрастает до 4,1 кВт · ч/кг.

Таким образом, холодильный цикл с однократным дросселированием воздуха наиболее простой, но по затратам энергии он является неэкономичным.

Более экономичными являются холодильные циклы с расширением воздуха в детандерах. Рассмотрим два из них.

Холодильный цикл среднего давления с расширением воздуха в детандере (цикл Клода)

Схема цикла и его изображение на диаграмме $S-T$ представлены на рис. 7.

В этом цикле воздух сжимается в компрессоре 1 до давления 2–4 МПа, проходит водяной холодильник 2, где отводится теплота сжатия и подается в противоточный теплообменник 3, здесь он охлаждается обратным потоком холодного воздуха. После тепло-

обменника 3 часть сжатого воздуха (70–80%) отводится в цилиндр поршневого детандера 5, где расширяется до исходного давления с совершением внешней работы и сильно охлаждается; после чего направляется в межтрубное пространство теплообменников 3, 4, охлаждая вторую часть сжатого воздуха (20–30%). Эта часть воздуха проходит трубное пространство теплообменника 4, сильно охлаждается и дросселируется в дроссельном вентиле 6 до исходного давления с дальнейшим понижением температуры. При этом часть воздуха конденсируется и выводится на ректификацию через вентиль 8, а несконденсировавшаяся часть воздуха присоединяется к воздуху, расширившемуся в детандере, и подается в межтрубное пространство теплообменников 4, 3, где охлаждается сжатый воздух. Количество холода, получаемое в детандерных циклах, зависит от давления сжатия, температуры и количества воздуха, направляемого в детандер. Чем меньше давление сжатия, тем более низкую температуру должен иметь воздух перед детандером и тем большая часть воздуха должна направляться в детандер.

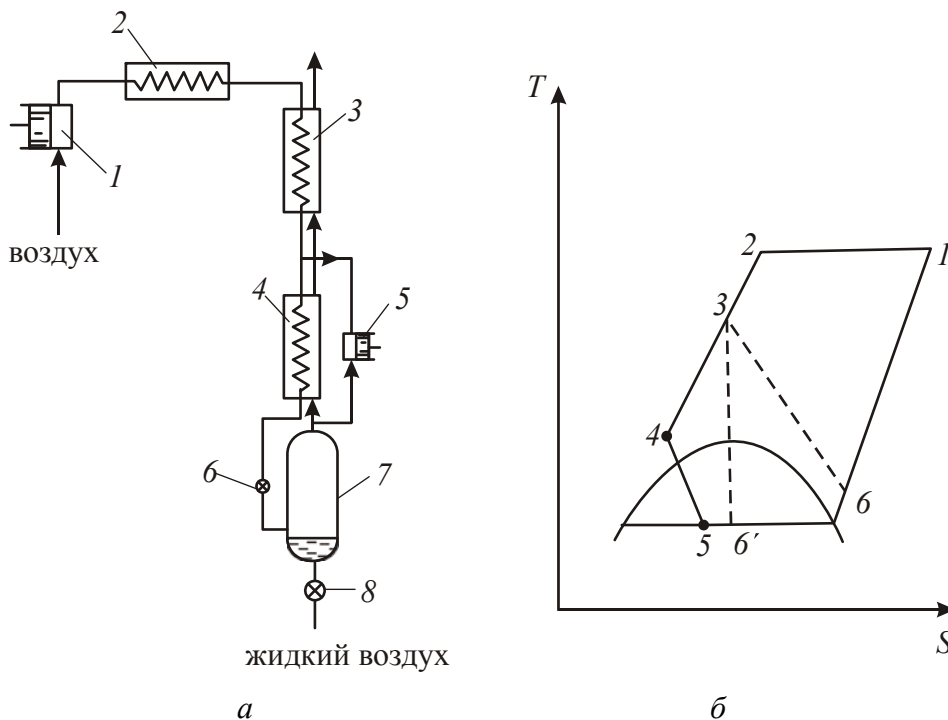


Рис. 7. Схема холодильного цикла среднего давления с расширением воздуха в детандере (а) и его изображение на диаграмме $S-T$ (б):

1 – компрессор; 2 – водяной холодильник; 3, 4 – противоточные теплообменники; 5 – детандер; 6 – дроссельный вентиль; 7 – сборник жидкого воздуха; 8 – вентиль слива жидкого воздуха

На диаграмме $S - T$ этот цикл изображается следующим образом:

- 1–2 – линия изотермического сжатия воздуха;
- 2–3 – линия охлаждения сжатого воздуха в теплообменнике 3;
- 3–6 – линия расширения части сжатого воздуха в детандере;
- 3–4 – линия охлаждения второй части сжатого воздуха в теплообменнике 4;
- 4–5 – линия дросселирования второй части сжатого воздуха в вентиле 6;
- линия 5–6–1 – испарение части жидкого воздуха и его нагревание в межтрубном пространстве теплообменников 4, 3 совместно с воздухом, расширившимся в детандере.

Процесс расширения воздуха в детандере должен происходить при постоянной энтропии и изображаться линией 3–6', однако реальный процесс отличается от идеального и поэтому изображается линией 3–6.

Для составления теплового баланса цикла на 1 кг исходного воздуха обозначим: M – доля воздуха направляемого в детандер; X – доля сжижаемого воздуха. Тогда холодопроизводительность цикла

$$Q = (i_1 - i_2) + M(i_3 - i_6), \text{ кДж/кг.}$$

При сжижении X кг воздуха и учете потерь тепла тепловой баланс цикла выразится следующим образом:

$$X(i_1 - i_0) + q_{\text{пот}} = (i_1 - i_2) + M(i_3 - i_6),$$

следовательно,

$$X = \frac{(i_1 - i_2) + M(i_3 - i_6) - q_{\text{пот}}}{i_1 - i_0}.$$

Таким образом, для определения доли сжижаемого воздуха необходимо знать значения энтальпий в соответствующих точках. Их можно определить с помощью диаграммы $S - T$.

Произведя соответствующие расчеты при $P_1 = 0,1$ МПа, $T_1 = 303$ К, $P_2 = 4$ МПа, $T_3 = 170$ К, $M = 0,7$, получаем $X = 0,098$ кг/кг, а $N_{\text{уд}} = 1,45$ кВт·ч/кг жидкого воздуха. Таким образом, детандерные циклы намного эффективнее дроссельных циклов. Для подтверждения этого рассмотрим еще один цикл.

Холодильный цикл низкого давления с расширением воздуха в турбодетандере (цикл Капицы)

Схема цикла и его изображение на диаграмме $S - T$ представлены на рис. 8.

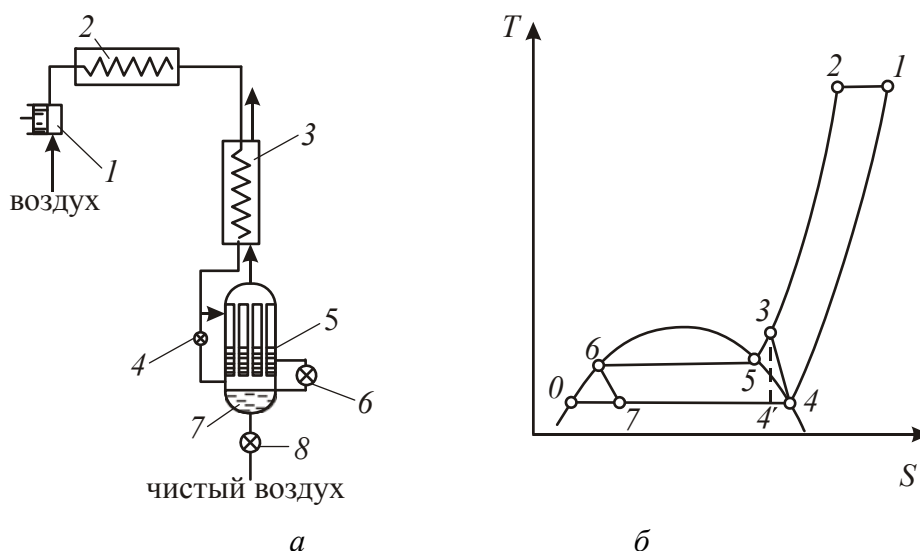


Рис. 8. Схема холодильного цикла низкого давления с расширением воздуха в турбодетандере (а) и его изображение на диаграмме $S - T$ (б):

- 1 – турбокомпрессор; 2 – водяной холодильник;
- 3 – противоточный теплообменник (регенератор);
- 4 – турбодетандер; 5 – конденсатор воздуха;
- 6 – дроссельный вентиль; 7 – сборник жидкого воздуха;
- 8 – вентиль слива жидкого воздуха

Холодильный цикл низкого давления с расширением воздуха в турбодетандере был разработан академиком П. Л. Капицей в 1939 г. после создания высокоэффективного активно-реактивного турбодетандера.

В этом цикле необходимый холод вырабатывается только за счет расширения воздуха в турбодетандере. Цикл работает следующим образом: воздух сжимается в турбокомпрессоре до давления 0,6–0,7 МПа, проходит водяной холодильник и поступает в противоточный теплообменник или регенератор 3, где охлаждается обратным потоком холодного воздуха до низких температур. Основная часть воздуха (около 95%) после холодильников-

регенераторов направляется в турбодетандер 4, расширяется в нем с отдачей внешней работы и охлаждается до температуры, близкой к температуре конденсации, после чего направляется в трубное пространство конденсатора 5 и конденсирует остальную часть сжатого воздуха (5%), поступающего в межтрубное пространство. Жидкий воздух из конденсатора через дроссельный вентиль 6 перепускается в сборник жидкого воздуха 7. Откуда сливается через вентиль 8. Воздух, расширившийся в турбодетандере, проходит трубное пространство конденсатора и направляется в противоточный теплообменник-регенератор, где охлаждает сжатый воздух.

На диаграмме $S - T$ этот цикл изображается следующим образом:

- 1–2 – линия изотермического сжатия воздуха;
- 2–3 – линия охлаждения сжатого воздуха в регенераторе;
- 3–4 – линия расширения сжатого воздуха в турбодетандере (3–4' – адиабатический процесс, 3–4 – реальный);
- 3–5–6 – линия охлаждения сжатого воздуха (5%) в межтрубном пространстве конденсатора и его конденсация;
- 6–7 – линия дросселирования жидкого воздуха в вентиле 6;
- 7–4–1 – нагревание расширенного воздуха в трубном пространстве конденсатора и в регенераторе.

Если обозначить долю сжижаемого воздуха через X , то холодопроизводительность цикла составляет

$$Q_1 = (i_1 - i_2) + (1 - X)(i_3 - i_4),$$

а затраты холода составят

$$Q_2 = X(i_1 - i_6) + q_{\text{пот.}}$$

Тогда доля сжиженного воздуха

$$X = \frac{(i_1 - i_2) + (i_3 - i_4) - q_{\text{пот.}}}{(i_3 - i_4) + (i_1 - i_6)}.$$

Определив значения энтальпий с помощью диаграммы $S - T$ в соответствующих точках при $P_1 = 0,1$ МПа, $T_1 = 293$ К, $P_2 = 0,6$ МПа, $T_3 = 113$ К, получим $X = 0,051$ кг/кг, а $N_{\text{уд}} = 1,2$ кВт·ч/кг жидкого воздуха. По расходу энергии холодильный цикл низкого давления (цикл Капицы) является наиболее экономичным, поэтому он используется на большинстве современных воздухоразделительных установках.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКОГО ВОЗДУХА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ

Основными компонентами жидкого воздуха являются азот (75,52% мас.) и кислород (23,15% мас.). Эти вещества в жидком виде неограниченно смешиваются друг с другом, не образуют химических соединений и азеотропных смесей. В то же время они имеют различные температуры кипения $T_{\text{кип. N}_2} = 77,35 \text{ К}$, $T_{\text{кип. O}_2} = 90,18 \text{ К}$. Разность температур кипения составляет $\sim 13 \text{ К}$. Это позволяет относительно легко разделить их методом ректификации и получить продукты высокой чистоты.

На рис. 9 представлена диаграмма равновесия жидкость – пар в системе $\text{N}_2 - \text{O}_2$ при атмосферном давлении.

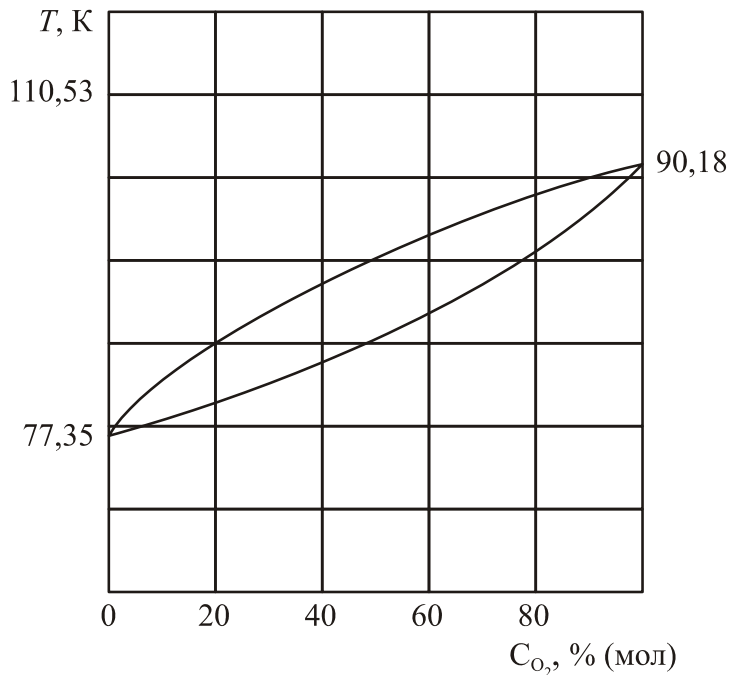


Рис. 9. Диаграмма $T - x - y$
для системы кислород – азот

Из диаграммы видно, что жидкий воздух при температуре кипения под атмосферным давлением находится в равновесии с парами, содержащими 92,7% N_2 . Таким образом, при ректификации паровая фаза будет обогащаться азотом, а жидкая фаза – кислородом. Это позволяет относительно легко разделить жидкий воздух на азот и кислород методом ректификации и получить продукты высокой

чистоты. Для решения этой проблемы применяется колонна двукратной ректификации, схема которой представлена на рис. 10.

Принцип действия колонны заключается в следующем. Сжатый воздух, охлажденный в противоточных теплообменниках или регенераторах до температуры ~ 100 К, поступает в куб нижней колонны, где дросселируется до давления 0,6 МПа. При этом часть воздуха конденсируется.

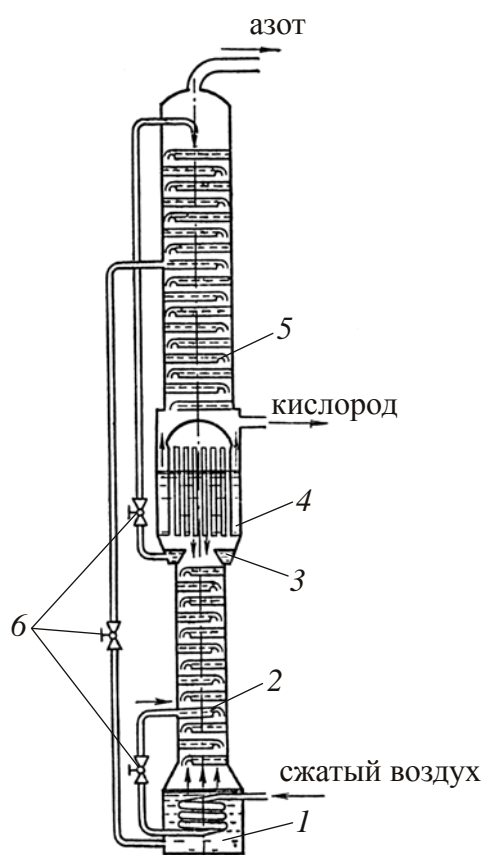


Рис. 10. Схема колонны двукратной ректификации:

- 1 – куб колонны; 2 – нижняя колонна;
3 – азотные карманы; 4 – конденсатор-испаритель;
5 – верхняя колонна; 6 – дроссельные вентили

В первую очередь конденсируется высококипящий компонент – кислород, поэтому в кубе нижней колонны собирается жидкость, обогащенная кислородом, содержащая $\sim 40\%$ O_2 и 60% N_2 . Эта жидкость под действием тепла, подводимого со сжатым воздухом, кипит, и в паровую фазу переходит в основном легкокипящий компонент – азот.

Паровая фаза, двигаясь вверх по тарелкам нижней колонны, обогащается азотом, а жидкость, стекая вниз, обогащается кислородом. Содержащая 98,0–99,5% N_2 и уходящая с верхней тарелки нижней колонны паровая фаза поступает в трубное пространство конденсатора 4, в межтрубном пространстве которого кипит жидкий кислород, образующийся в верхней ректификационной колонне. За счет холода кипящего кислорода пары азота конденсируются, и жидкий азот стекает на верхнюю тарелку нижней колонны в виде флегмы. Часть жидкого азота собирается в карманах 3 и подается на орошение верхних тарелок верхней колонны в виде флегмы. Таким образом, в нижней колонне происходит предварительная ректификация жидкого воздуха на кубовую жидкость, содержащую ~40% O_2 и 60% N_2 и чистый азот. Окончательное разделение жидкого воздуха на азот и кислород происходит в верхней ректификационной колонне при давлении 0,13–0,15 МПа. При таком давлении температура кипения кислорода составляет 93–94 К. Следовательно, для того, чтобы происходила конденсация паров азота, в нижней колонне необходимо поддерживать давление, соответствующее температуре конденсации азота при данных условиях. Такое давление составляет 0,6 МПа.

Для окончательного разделения на азот и кислород кубовая жидкость нижней колонны дросселируется с 0,60 до 0,15 МПа и подается в среднюю часть верхней ректификационной колонны. Жидкий азот из карманов 3 также дросселируется до 0,15 МПа и подается на орошение верхних тарелок верхней колонны. Жидкость, стекая по тарелкам вниз, обогащается кислородом, а пары, поднимаясь вверх, обогащаются азотом. С нижней тарелки верхней колонны стекает жидкий кислород, который подается в межтрубное пространство конденсатора, где испаряется за счет тепла конденсирующихся паров азота, поступающих в трубное пространство с верхней тарелки нижней колонны.

Таким образом, достигается полное разделение жидкого воздуха на азот и кислород. Чистый газообразный азот отбирается с верхней тарелки верхней колонны, а кислород – из межтрубного пространства конденсатора. Число тарелок в колоннах зависит от чистоты получаемых продуктов. Обычно в нижних колоннах число тарелок составляет 24–36, а в верхних от 36 до 58. В результате ректификации можно получить азот, содержащий 99,998% основного вещества, который направляется на синтез аммиака.

ТИПЫ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Промышленные воздуходелительные установки отличаются друг от друга видом и составом получаемых продуктов, типом холодильного процесса, производительностью, схемой ректификации, способами очистки воздуха от примесей и др. По виду получаемых продуктов установки подразделяются на азотные (А), выпускающие чистый азот (99,998%), кислородные (К), выпускающие технологический (КТ; 95–98%) и технический (К; 99,2–99,5% O₂) кислород. Кроме того, на этих установках могут выпускаться и другие продукты – аргон, жидкие азот и кислород.

На азотно-кислородных заводах применяются азотно-кислородные установки, выпускающие чистый азот, технологический и технический кислород типа АКТ-16 и АКТ-17. На этих установках используется холодильный цикл низкого давления с расширением воздуха в турбодетандерах. Техническая характеристика этих установок представлена в табл. 4.

Таблица 4

**Техническая характеристика
воздуходелительных установок**

| Тип установки | Количество перерабатываемого воздуха м ³ /ч | Производительность, м ³ /ч | | |
|---------------|--|---------------------------------------|--|---|
| | | Азот, 99,998% N ₂ | Технологический кислород 92–95% O ₂ | Технический кислород 99,5% O ₂ |
| АКТ-16-2 | 48 500 | 16 000 | 8 850 | – |
| АКТ-17-1 | 84 500 | 17 000 | 16 000 | 150 |

Процесс разделения воздуха складывается из следующих стадий:

- 1) очистка воздуха от пыли и механических примесей;
- 2) сжатие воздуха в компрессорах;
- 3) осушка воздуха и очистка его от СО₂ и углеводородов;
- 4) сжижение и ректификация воздуха.

Воздух содержит в своем составе 0,002–0,020 г/м³ пыли, 0,03% об. СО₂, от 5 до 25 г/м³ водяного пара, а также горючие газы – ацетилен и другие углеводороды.

Все эти примеси отрицательно влияют на процесс сжижения воздуха. В результате сжижения его объем уменьшается приблизительно в 1000 раз, при этом происходит конденсация водяного пара

и CO_2 , которые превращаются в лед и забивают трубопроводы и вентили. Наличие в воздухе углеводородов может привести к образованию взрывоопасных смесей с кислородом. Поэтому перед сжижением воздух подвергается тщательной очистке от всех примесей.

Очистка воздуха от пыли осуществляется в рукавных и масляных фильтрах, в которых воздух проходит через слой колец Рашига, смоченных маслом. Осушка воздуха осуществляется двумя методами – адсорбцией водяных паров на силикагеле, активном глиноземе и цеолитах, а также методом вымораживания. После осушки на силикагеле остаточное содержание влаги составляет $0,03 \text{ г/м}^3$, на глиноземе и цеолитах – $0,005 \text{ г/м}^3$. Эти процессы являются обратимыми. Регенерация адсорбентов осуществляется путем их нагревания в токе азота до температур $180\text{--}250^\circ\text{C}$.

Метод вымораживания основан на охлаждении воздуха до низких температур, в результате чего водяные пары конденсируются и превращаются в лед, который осаждается на охлаждаемых поверхностях теплообменников или на насадке регенераторов.

Очистка от диоксида углерода осуществляется путем его поглощения растворами щелочей, адсорбцией на цеолитах, а также методом вымораживания. При охлаждении воздуха до 100 К остаточное содержание CO_2 в воздухе не превышает $20\text{--}25 \text{ см}^3/\text{м}^3$. Очистка воздуха от ацетилена и других углеводородов осуществляется адсорбционным методом путем их поглощения на силикагеле при низких температурах. После такой глубокой очистки воздух подается на сжижение и ректификацию. Технологические схемы воздухоразделительных установок многообразны. В качестве примера рассмотрим технологическую схему воздухоразделительной установки АКТ-16-2, представленную на рис. 11.

Воздух, сжатый в турбокомпрессоре (на схеме не показан), под давлением $0,6 \text{ МПа}$ проходит систему азотно-водяного охлаждения 1 и поступает в кислородные 2 и азотные 3 регенераторы. Количество перерабатываемого воздуха составляет $48\,500 \text{ м}^3/\text{ч}$. Регенераторы заполнены базальтовой насадкой размерами $4\text{--}8 \text{ мм}$ ($90\text{--}95\%$ объема) и $2\text{--}4 \text{ мм}$ ($5\text{--}10\%$ объема). Внутри насадки расположены змеевики алюминиевых трубок, через которые проходят чистый азот, технический кислород и сухой воздух. В азотных регенераторах через насадку проходит обратный поток загрязненного азота, в кислородных регенераторах – технологический кислород.

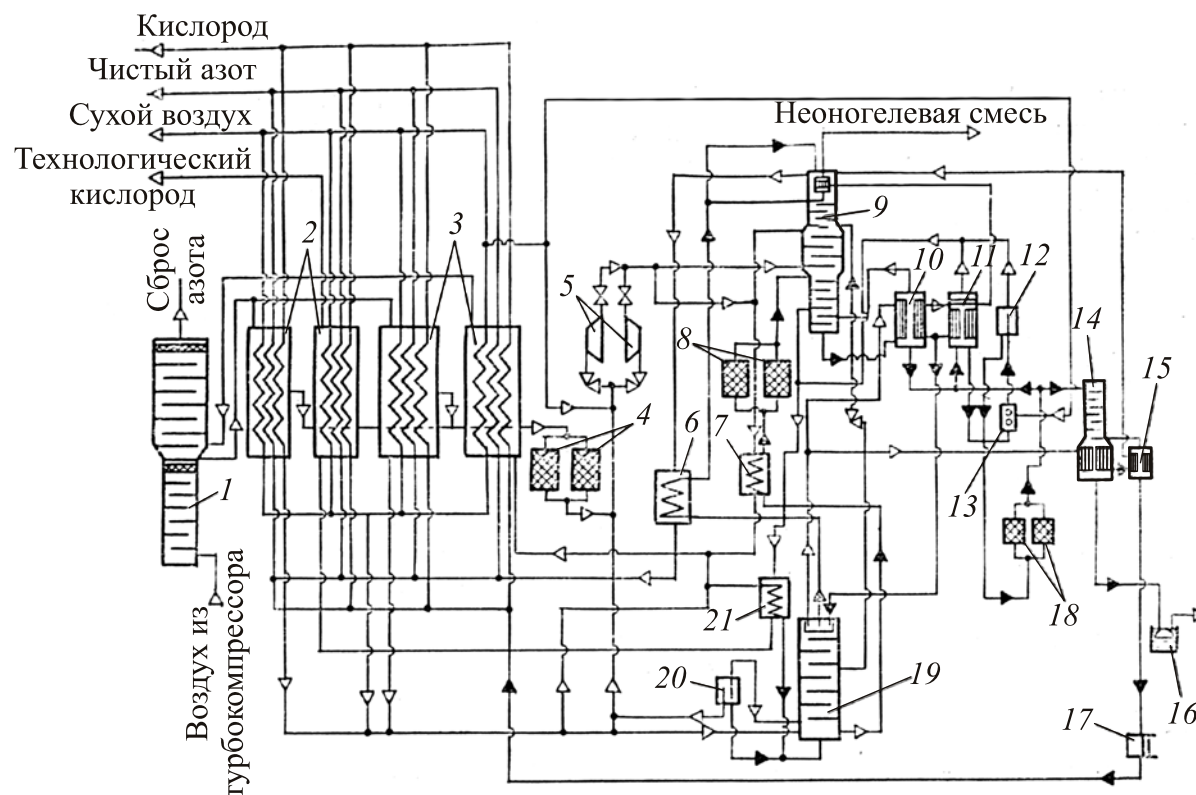


Рис. 11. Схема агрегата разделения воздуха АКТ-16-2:

- 1 – система азотно-водяного охлаждения; 2 – кислородные регенераторы; 3 – азотные регенераторы; 4 – газовые адсорберы; 5 – турбодетандеры; 6 – переохладитель азотной флегмы; 7 – переохладитель кубовой жидкости; 8 – адсорбер ацетилена; 9 – верхняя ректификационная колонна; 10 – основной конденсатор; 11 – выносной конденсатор; 12 – отделитель пара; 13 – форсунка газлифта; 14 – колонна технического кислорода; 15 – конденсатор-переохладитель; 16 – испаритель жидкого кислорода; 17 – насос жидкого кислорода; 18 – адсорбер ацетилена; 19 – нижняя ректификационная колонна; 20 – отделитель пара; 21 – подогреватель кислорода

Регенераторы переключаются через 9–15 мин. Проходящие по трубкам чистый азот, технический кислород и сухой воздух поступают как во время прямого (дутье воздуха), так и обратного хода. В регенераторах воздух охлаждается до 100 К, при этом из воздуха вымораживается влага и оксид углерода (IV), которые осаждаются на каменной насадке и наружной поверхности змеевиков регенераторов. Во избежание замерзаемости регенераторов, т. е. чтобы обратный поток удалил с насадки твердые отложения (лед и CO_2), часть воздуха («петлевой поток») в количестве $4300 \text{ м}^3/\text{ч}$ отбирается из середины регенераторов через принудительные клапаны при давлении 0,6 МПа и температуре 148 К, что обеспечивает отсутствие влаги в воздухе, и направляется в один из переключающихся газовых адсорберов 4. В адсорберах из «петлевого воздуха» адсорбируется углекислый газ. На выходе из адсорбера «петлевой поток» соединяется с потоком воздуха, поступающего из нижней колонны 19 в турбодетандер 5. Основной поток воздуха охлаждается в регенераторах до сухого насыщенного состояния и поступает в куб нижней колонны, имеющей 36 тарелок. В нижней колонне происходит предварительное разделение воздуха на жидкий обогащенный воздух (39–40% O_2) и жидкую азотную флегму. На нижних трех промывных тарелках из воздуха удаляются частички оксида углерода (IV), унесенные из регенераторов. Часть воздуха ($9600 \text{ м}^3/\text{ч}$) отбирается после трех тарелок, проходит отделитель пара 20, соединяется с петлевым потоком воздуха и поступает в один из турбодетандеров. Второй турбодетандер – резервный и включается при пуске аппарата. Воздух в турбодетандере расширяется до давления 0,15 МПа и охлаждается при этом до температуры 91 К. Из турбодетандера воздух поступает на 14-ю тарелку верхней ректификационной колонны 9.

Кубовая жидкость из нижней колонны проходит через змеевики переохладителя кубовой жидкости 7, адсорбер кубовой жидкости 8 и после дросселирования отводится в верхнюю колонну 9. Из средней части нижней колонны отбирается «грязная» флегма и подается в среднюю часть верхней колонны на тарелку вывода отбросного азота. Пары азота из верхней части нижней колонны поступают в межтрубное пространство основного конденсатора 10, а затем в межтрубное пространство выносного конденсатора 11.

Жидкий азот из конденсаторов стекает в сборник, расположенный в верхней части нижней колонны. Из сборника чистая азотная флегма проходит через змеевики переохладителя 6 и поступает на

орошение в верхнюю колонну. В результате процесса ректификации в верхней колонне получают технологический кислород, «грязный» и чистый азот. «Грязный» азот из середины верхней колонны проходит межтрубное пространство переохладителя кубовой жидкости 7, откуда поступает в один из азотных регенераторов 3, где охлаждает насадку, и, пройдя скруббер азотно-водяного охлаждения воздуха, выбрасывается в атмосферу. Чистый азот (99,998%) отбирается над верхней тарелкой верхней колонны, нагревается в переохладителе 6 чистой азотной флегмы, откуда поступает в змеевики кислородных и азотных регенераторов. После регенераторов чистый азот направляется в цех синтеза аммиака для приготовления азотоводородной смеси. Жидкий кислород собирается в нижней части колонны в параллельно включенные основные конденсаторы (на схеме показан один). Газообразный кислород из основных конденсаторов возвращается в верхнюю колонну, а испарившийся жидкий кислород поступает в выносной конденсатор.

Испаряемый в выносном конденсаторе кислород проходит адсорбционную очистку от ацетилена и других углеводородов в циркуляционном контуре с переключающимися адсорберами жидкого кислорода 18, с форсункой газлифта 13 и отделителем пара газлифта 12. Часть жидкого кислорода после адсорбера 18 поступает в колонну технического кислорода 14. Жидкий кислород в колонне обогащается до концентрации 99,7% O_2 , проходит конденсатор-переохладитель 15 и далее поступает в насос жидкого кислорода 17. Часть жидкого кислорода из нижней части колонны 14 поступает в испаритель 16, а оттуда к потребителю. Сжатый кислород нагревается и испаряется в кислородных змеевиках регенераторов, откуда под давлением 16 МПа поступает к потребителю ($150 \text{ м}^3/\text{ч}$). Газообразный 95%-ный кислород, выходящий из выносного конденсатора, смешивается с газообразным кислородом, идущим из верхней колонны, подогревается в подогревателях кислорода 21 и, пройдя насадку одного из кислородных регенераторов 2 ($8850 \text{ м}^3/\text{ч}$), поступает к потребителю. Не сконденсировавшиеся в конденсаторах пары азота, обогащенные неоном и гелием, отбираются из выносного конденсатора в конденсатор неонгелиевой смеси, расположенный в мернике верхней колонны, откуда поступают на дальнейшую переработку.

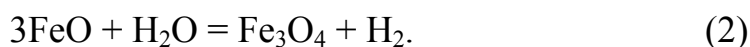
ГЛАВА 3. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА И АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА

Вторым компонентом для синтеза аммиака является водород. В отличие от азота водород является чрезвычайно активным химическим элементом, поэтому в свободном виде он в природе не встречается.

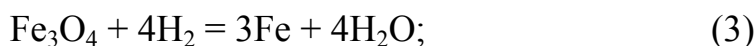
Содержание водорода в земной коре составляет 1%, причем основная его масса сосредоточена в воде и углеводородах, которые и являются основными источниками сырья для получения водорода.

Известно несколько способов получения водорода из воды и углеводородов.

Железопаровой способ основан на взаимодействии водяного пара со свежевостановленным порошкообразным железом при температурах $\sim 800^\circ\text{C}$ по следующим реакциям:



При этом кислород связывается в нелетучие соединения, а водород переходит в газовую фазу. После израсходования железа контактная масса должна заменяться на свежую или подвергаться регенерации путем восстановления с помощью генераторных газов, получаемых при газификации твердого топлива по реакциям:



Этот способ является периодическим, очень энергоемким, поэтому в настоящее время на предприятиях по производству аммиака не применяется.

Электролиз воды. Этот метод основан на пропускании электрического тока через дистиллированную воду, содержащую небольшое количество гидроксидов натрия или калия в электролизерах. При этом вода разлагается – на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Согласно закону Фарадея, для получения 1 м^3 водорода и $0,5 \text{ м}^3$ кислорода теоретически требуется затратить

2390 А · ч при напряжении на ванне 1,23 В. Однако фактическое напряжение в промышленных электролизерах составляет 1,7–2,6 В, расход электроэнергии на 1000 м³ водорода – 5000–6000 кВт · ч.

Поэтому из-за высокой энергоемкости этот метод на современных азотных предприятиях не применяется.

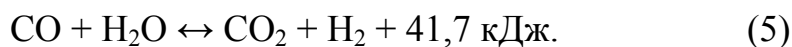
Коксование каменного угля с последующим извлечением водорода из коксового газа криогенными методами. Процесс коксования осуществляется путем нагревания каменного угля без доступа воздуха при температуре 900–1000°С. В этих условиях происходят крекинг углеводородов и отгонка летучих с образованием коксового газа следующего состава, % об.: Н₂ – 55–62; СН₄ – 26–28; СО – 5–8; СО₂ – 2–3; С_nН_{2n} – 1,5–3; N₂ – 3–5. Выход коксового газа составляет 300–350 м³/т кокса, а температуры кипения его компонентов равны, К: Н₂ – 20,35; N₂ – 77,35; СО – 81,68; СН₄ – 111,57.

Получение водорода и азотоводородной смеси из коксового газа основано на постепенном охлаждении сжатого газа до низких температур в криогенных установках и фракционной конденсации его компонентов. При охлаждении коксового газа до температуры 170 К конденсируется пропиленовая фракция, при 125 К – этиленовая фракция, при 80–85 К – метановая фракция. После конденсации указанных фракций коксовый газ содержит, %: Н₂ – 80–92; N₂ – 2–7; СО – 3–5; СН₄ – 1–3 и подается на промывку жидким азотом, содержащим 99,998% N₂, при температуре 80–85 К.

При этом все примеси конденсируются и из промывной колонны выходит газ, содержащий 83–85% Н₂ и 15–17% N₂. Для получения азотоводородной смеси стехиометрического состава в эту смесь дозируется дополнительное количество чистого азота так, чтобы его содержание в смеси составляло 25%, а содержание водорода – 75%.

Полученная азотоводородная смесь подается на синтез аммиака. Этот метод используется только на предприятиях, расположенных вблизи коксогазовых заводов, поэтому он не может обеспечить потребность всех предприятий азотной промышленности в водороде и азотоводородной смеси.

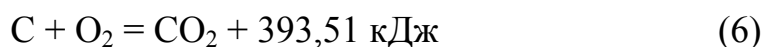
Газификация твердого топлива с последующей конверсией оксида углерода (II) водяным паром по реакции



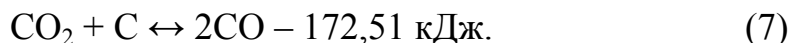
Под газификацией твердого топлива понимают перевод горючей части топлива из твердого в газообразное состояние путем неполного окисления углерода различными окислителями. В качестве окислителей можно использовать воздух, кислород, водяной пар, смесь воздуха с водяным паром и кислородом.

В первом случае получают воздушный генераторный газ, во втором – водяной газ, в третьем – полуводяной газ.

Получение воздушного газа осуществляют в газогенераторах шахтного типа путем пропускания воздуха через раскаленный слой топлива. При этом в первую очередь происходит экзотермическая реакция горения углерода



и температура топлива возрастает до 1200–1500°C. После полного израсходования кислорода происходит эндотермическая реакция



Оксид углерода (II) является горючим газом, в результате чего и наблюдается перевод горючей части топлива из твердого в газообразное состояние.

Состав получаемого генераторного газа определяется равновесием реакции (7). Значения констант равновесия и расчетный состав генераторного газа в зависимости от температуры и содержания кислорода в дутье приведены в табл. 5.

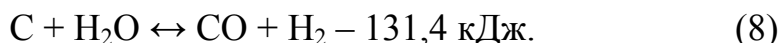
Таблица 5

**Равновесный состав генераторного газа, % об.,
в зависимости от температуры
и содержания кислорода в дутье**

| T, К | $K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$ | Состав газа при содержании кислорода в дутье, м. д. | | | | | | | |
|------|---|---|------|----------------|-----------------|------|----------------|-----------------|-------|
| | | 0,21 | | | 0,5 | | | 1,0 | |
| | | CO ₂ | CO | N ₂ | CO ₂ | CO | N ₂ | CO ₂ | CO |
| 600 | $1,868 \cdot 10^{-6}$ | 20,9 | 0,1 | 79 | 49,5 | 0,7 | 49,8 | 99,86 | 0,14 |
| 700 | $2,664 \cdot 10^{-4}$ | 20,6 | 0,7 | 78,7 | 49,1 | 1,2 | 49,7 | 98,38 | 1,62 |
| 800 | $1,098 \cdot 10^{-2}$ | 17,5 | 5,8 | 76,7 | 43,0 | 9,3 | 47,7 | 90,05 | 9,95 |
| 900 | 0,1926 | 11,8 | 15,1 | 73,1 | 31,6 | 24,6 | 43,8 | 64,69 | 35,32 |
| 1000 | 1,90 | 2,8 | 30,2 | 67,0 | 14,7 | 47,1 | 38,2 | 27,54 | 72,41 |
| 1100 | 12,20 | 0,5 | 33,4 | 66,1 | 3,2 | 62,4 | 34,4 | 7,07 | 92,93 |
| 1200 | 57,04 | 0,2 | 34,3 | 65,5 | 0,7 | 65,7 | 33,6 | 1,64 | 98,31 |
| 1300 | $2,088 \cdot 10^2$ | 0,2 | 34,6 | 65,2 | 0,4 | 66,2 | 33,4 | 0,48 | 99,52 |

Представленные данные показывают, что процесс газификации в практических условиях необходимо вести при температурах не ниже 1200 К. При использовании в качестве окислителя воздуха, кислорода или смеси воздуха с кислородом такая температура достигается за счет протекания реакции (6), поэтому процесс газификации протекает автотермично.

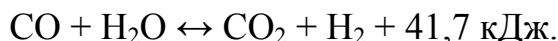
При получении водяного генераторного газа в качестве окислителя используется водяной пар. При этом происходит реакция



Данная реакция является обратимой и сильно эндотермичной. Для ее осуществления необходимо подводить тепло извне. При этом наилучший состав генераторного газа, состоящего из оксида углерода (II) и водорода, может быть получен при температурах не ниже 1200 К. Для достижения столь высокой температуры процесс газификации проводят смесью водяного пара с воздухом, обогащенным кислородом. При этом наряду с эндотермической реакцией (8) в слое топлива протекает и реакция горения углерода (6), поэтому при определенном соотношении компонентов в дутье процесс газификации протекает автотермично.

Таким образом, в результате газификации твердого топлива различными окислителями получают генераторные газы, в состав которых входят водород, оксид углерода (II) и азот. Соотношение между этими компонентами зависит от состава дутья.

Для получения водорода или азотоводородной смеси генераторные газы подаются на конверсию с водяным паром по реакции:

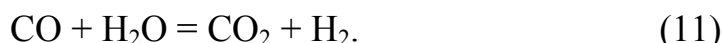
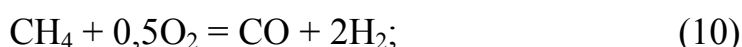
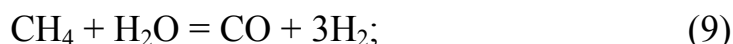


Эта реакция является обратимой, экзотермической. Ее проводят на катализаторах при пониженных температурах. При этом достигается практически полное превращение оксида углерода (II) в водород и оксид углерода (IV), который может быть легко выделен из реакционной смеси абсорбционными методами. После поглощения CO_2 появляется возможность получать либо водород, либо азотоводородную смесь стехиометрического состава для синтеза аммиака.

С учетом изложенного процесс газификации твердого топлива с последующей конверсией оксида углерода водяным

паром являлся основным способом получения азотоводородной смеси для синтеза аммиака вплоть до 60-х гг. прошлого века.

Получение водорода конверсией углеводородных газов. В 50-х гг. XX в. во многих странах мира были открыты крупные месторождения природных газов, основным компонентом которых является метан. Поэтому начиная с этого периода основным способом получения водорода и азотоводородной смеси для синтеза аммиака становится конверсия природного газа водяным паром, кислородом и смесью окислителей по реакциям:



При использовании в качестве исходного сырья природного газа водород выделяется не только из воды, но и из углеводородов, поэтому себестоимость получаемой продукции существенно снижается, что подтверждается данными, представленными в табл. 6.

Таблица 6

**Технико-экономические
показатели производства аммиака
из различных источников сырья**

| Источники сырья | Относительная себестоимость, т NH ₃ | Удельные капитальные вложения |
|----------------------|--|-------------------------------|
| Каменный уголь, кокс | 100 | 100 |
| Электролиз воды | 124 | 162 |
| Коксовый газ | 57 | 88 |
| Природный газ | 45 | 68 |

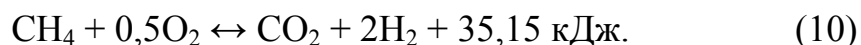
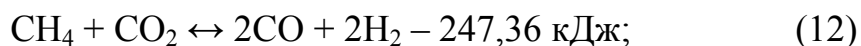
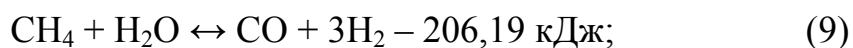
Приведенные данные показывают, что наиболее рентабельным источником сырья для получения аммиака является природный газ, поэтому доля аммиака, производимого из природного газа, во всем мире неуклонно возрастает и составляет 92–95%. В связи с изложенным ниже основное внимание будет уделено рассмотрению теоретических основ и аппаратурного оформления процессов конверсии природного газа различными окислителями.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

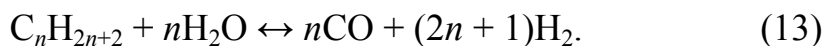
Природные газы различных месторождений содержат, %: CH_4 – 92–98; гомологов метана – 2–7; CO_2 – 0,1–0,5; N_2 – 0,1–3,0; в качестве примесей в их состав входят сернистые соединения – сероводород, сероуглерод, сероксид углерода, меркаптаны, тиоэфиры и др. Общее содержание сернистых соединений колеблется в широких пределах, однако, как правило, оно не превышает 100 мг/м^3 в пересчете на серу.

Так как основным компонентом природных газов является метан, при дальнейшем рассмотрении процессов, протекающих при конверсии природных газов, мы будем учитывать только реакции, протекающие с метаном. Это обусловлено еще и тем, что гомологи метана при конверсии реагируют с окислителями с образованием тех же продуктов – оксида углерода (II) и водорода.

Процесс конверсии природных газов осуществляется путем неполного окисления метана и его гомологов различными окислителями – водяным паром, диоксидом углерода, кислородом или смесью окислителей. При этом происходят следующие реакции:



Аналогичные реакции протекают и при конверсии гомологов метана. При использовании в качестве окислителя водяного пара гомологи метана реагируют по следующему уравнению:

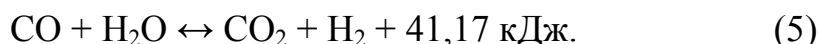
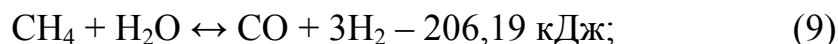


Из всех окислителей наиболее доступным и дешевым является водяной пар, поэтому он получил наиболее широкое применение.

Для выбора оптимального режима процесса конверсии необходимо знать равновесие и кинетику протекающих реакций, а также виды катализаторов.

РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

При использовании в качестве окислителя водяного пара протекают следующие реакции:



Реакции являются обратимыми. Степень превращения и состав конвертированного газа зависят от температуры, давления и соотношения реагирующих компонентов, однако влияние этих параметров на степень протекания этих реакций различно. Первая реакция является сильно эндотермической и протекает с увеличением числа газовых молей. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье реакцию для смещения равновесия вправо нужно осуществлять при возможно более высоких температурах и при пониженных давлениях.

Вторая реакция является экзотермической и протекает без изменения числа газовых молей, поэтому ее необходимо осуществлять при низких температурах, причем давление не оказывает влияния на состояние равновесия.

Для увеличения выхода водорода в обоих случаях целесообразно осуществлять процессы конверсии с избытком водяного пара.

Таким образом, условия протекания реакций (9) и (5) противоположны, поэтому осуществить их в одном и том же аппарате нельзя.

Для количественной оценки влияния температуры, давления и соотношения компонентов на равновесную степень превращения и состав конвертированного газа необходимо знать значения констант равновесия обеих реакций:

$$K_{p1} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$K_{p2} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Эти реакции изучены подробно, поэтому числовые значения констант равновесия K_{p_1} и K_{p_2} можно определить для любой температуры по уравнениям:

$$\lg K_{p_1} = -\frac{9840}{T} + 8,343 \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} T + 0,178 \cdot 10^{-6} T^2 - 11,96;$$

$$\lg K_{p_2} = -\frac{2217,5}{T} + 0,297 \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} T - 0,0508 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,26.$$

Зная значения констант равновесия и состав исходной газовой смеси, можно рассчитать равновесную степень превращения и состав конвертированного газа при любых условиях.

Пример расчета. Состав исходной парогазовой смеси, моль: $\text{CH}_4 - 1$; $\text{H}_2\text{O} - 2$. Обозначим: x – степень превращения метана; y – степень превращения CO (в мольных долях). Тогда состав равновесной газовой смеси приведем в табл. 7.

Таблица 7

Состав равновесной газовой смеси

| Компонент | Число молей |
|----------------------|--------------|
| CH_4 | $1 - x$ |
| CO | $x - y$ |
| CO_2 | y |
| H_2 | $3x + y$ |
| H_2O | $n - x - y$ |
| <i>Всего</i> | $n + 1 + 2x$ |

Парциальные давления компонентов рассчитываются по следующим формулам:

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{1 - x}{n + 1 + 2x} P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{x - y}{n + 1 + 2x} P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{y}{n + 1 + 2x} P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3x + y}{n + 1 + 2x} P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n - xy}{n + 1 + 2x} P_{\text{общ}}.$$

Подставив значения парциальных давлений в уравнения для констант равновесия, получим:

$$K_{p_1} = \frac{(x - y)(3x + y)^3 P_{\text{общ}}^2}{(1 - x)(n - x - y)(n + 1 + 2x)^2};$$

$$K_{p_2} = \frac{y(3x + y)}{(x - y)(n - x - y)}.$$

Для расчета равновесной степени превращения и состава газовой смеси необходимо решить два уравнения с двумя неизвестными, задаваясь значениями температуры, давления и соотношения реагирующих компонентов. Результаты расчетов представлены в табл. 8.

Таблица 8

**Зависимость равновесной степени превращения
и состава конвертированного газа от температуры
($P = 0,1$ МПа; $n = 2$)**

| T, K | K_{p_1} | K_{p_2} | Степень превращения, % | | Состав равновесной газовой смеси, % об. | | | | |
|---------------|----------------------|-----------|------------------------|-------------|---|-------------|---------------|--------------|----------------------|
| | | | CH_4 | CO | CH_4 | CO | CO_2 | H_2 | H_2O |
| 800 | $3,12 \cdot 10^{-2}$ | 4,038 | 38,8 | 29,98 | 16,21 | 2,36 | 7,44 | 38,74 | 34,75 |
| 900 | 1,306 | 2,204 | 75,9 | 27,6 | 5,39 | 9,51 | 7,28 | 57,71 | 20,17 |
| 1000 | 25,56 | 1,374 | 94,98 | 24,84 | 1,02 | 14,32 | 5,07 | 63,23 | 16,20 |
| 1100 | $3,13 \cdot 10^2$ | 0,944 | 99,5 | 19,24 | 0,1 | 16,08 | 3,86 | 63,68 | 16,28 |

Представленные данные показывают, что с повышением температуры степень превращения метана возрастает, а степень превращения CO уменьшается. Для достижения полного превращения метана процесс конверсии под атмосферным давлением необходимо вести при температурах выше 1100 К. Однако в этих условиях степень превращения CO не превышает 20%. Эти данные подтверждают невозможность осуществления обеих реакций в одном и том же аппарате и обуславливают необходимость ведения процесса конверсии в две стадии.

На первой стадии для осуществления эндотермической реакции (9) необходимо поддерживать температуру не менее 1100 К, а

на второй для осуществления экзотермической реакции (5) температуру необходимо снижать до 450–500 К.

Влияние давления на равновесную степень конверсии и состав конвертированного газа иллюстрируется данными, представленными в табл. 9.

Таблица 9

Влияние давления на равновесную степень конверсии и состава конвертированного газа ($T = 1000$ К, $n = 2$)

| P , МПа | Степень превращения, % | | Состав равновесной газовой смеси, % об. | | | | |
|--------------|------------------------|-------|---|-------|-----------------|----------------|------------------|
| | CH ₄ | CO | CH ₄ | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O |
| 0,1 | 94,98 | 24,84 | 1,02 | 14,32 | 5,07 | 63,23 | 16,36 |
| 1,0 | 54,31 | 25,09 | 11,18 | 7,15 | 6,14 | 46,01 | 26,52 |
| 2,0 | 41,55 | 22,73 | 15,26 | 4,91 | 5,43 | 38,48 | 35,43 |
| 3,0 | 36,16 | 23,0 | 17,15 | 3,8 | 5,4 | 35,05 | 38,1 |

Таким образом, при повышении давления равновесная степень превращения метана уменьшается, а степень конверсии СО практически не изменяется. Следовательно, в процессе конверсии при повышенных давлениях для компенсации отрицательного влияния давления температуру процесса необходимо повышать до 1300 К и выше.

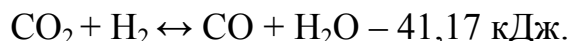
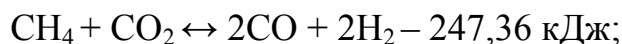
Кроме температуры и давления существенное влияние на степень превращения метана оказывает соотношение пар : газ, что иллюстрируется следующими данными ($T = 1000$ К; $P = 0,1$ МПа):

| | | | |
|-------------------------------|-------|------|------|
| соотношение пар : газ, n | 2 | 3 | 4 |
| степень превращения метана, % | 94,98 | 97,1 | 99,0 |

Полученные данные обуславливают необходимость осуществления процесса конверсии с избытком водяного пара, что и реализуется на практике.

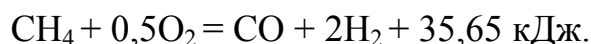
Таким образом, на основании анализа равновесия реакций, протекающих при конверсии метана водяным паром, можно сформулировать оптимальные параметры процесса: температура – 1100–1300 К, давление 0,1–3,0 МПа, соотношение пар : газ – 2–4. Однако эти параметры должны быть уточнены на основании анализа кинетических закономерностей процесса.

При использовании в качестве окислителя диоксида углерода протекают реакции:

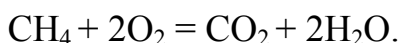


Влияние основных технологических параметров (температуры, давления, соотношения реагирующих компонентов) на степень превращения во многом аналогично реакциям конверсии метана водяным паром, так как первая реакция сильно эндотермична и протекает с увеличением числа газовых молей, а вторая реакция экзотермична и протекает без изменения объема. Методика расчета равновесной степени превращения и состава конвертированного газа аналогична вышеописанной. Однако из-за отсутствия в природе чистого углекислого газа эта реакция практического применения не находит.

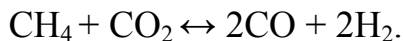
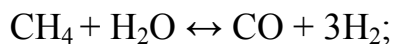
При использовании в качестве окислителя кислорода происходит реакция



В отличие от конверсии метана водяным паром и диоксидом углерода эта реакция экзотермична и практически необратима. Значение константы равновесия при 400 К составляет $4,3 \cdot 10^{13}$, а при 1400 К – $1,5 \cdot 10^{11}$, поэтому изменение температуры мало сказывается на составе конвертированного газа. Первой стадией процесса конверсии метана кислородом является горение метана по реакции



В результате процесса горения температура реакционной смеси повышается до 1500–1700 К. После полного израсходования кислорода протекают эндотермические реакции:



Наряду с этими реакциями вследствие высокой температуры протекает и крекинг метана с образованием сажи:



Для того чтобы уменьшить количество образующейся сажи, процесс конверсии проводят с избытком кислорода при соотношениях $\text{O}_2 : \text{CH}_4 = 0,6\text{--}0,7$. Существенным достоинством процесса кислородной конверсии метана является его экзотермичность, что

позволяет проводить процесс конверсии автотермично, без подвода тепла извне. Однако из-за высокой стоимости кислорода этот процесс для получения аммиака в современных схемах практически не используется.

Значительно большее применение в промышленности получил процесс конверсии природного газа смесью окислителей, в частности смесью кислорода или воздуха с водяным паром. При использовании смесей окислителей одновременно протекают экзо- и эндотермические реакции, что позволяет осуществлять процесс конверсии автотермично и изменять состав конвертированного газа для получения азотоводородной смеси стехиометрического состава.

КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Как уже указывалось, при выборе оптимального технологического режима конверсии метана наряду с условиями равновесия необходимо знать и кинетические закономерности процесса с тем, чтобы определить время пребывания смеси в зоне реакции, а следовательно, и размеры реактора. Процессы конверсии метана водяным паром и диоксидом углерода без катализаторов протекают с очень малой скоростью и требуют очень высоких температур (1300–1500°C).

Основным способом интенсификации химико-технологических процессов является применение катализаторов, поэтому в промышленных условиях конверсия природного газа чаще всего осуществляется с использованием катализаторов. В результате многочисленных исследований было установлено, что каталитическими свойствами по отношению к этой реакции обладают хром, молибден, вольфрам, железо, кобальт и никель, однако наиболее активными из них оказались никелевые катализаторы.

Активность катализаторов во многом определяется их поверхностью, так как каталитические реакции протекают на поверхности раздела сред. Поверхность катализаторов зависит от их дисперсности – с уменьшением размера частиц их поверхность возрастает. Поэтому для осуществления каталитических процессов целесообразно использовать тонкодисперсные вещества. Однако с уменьшением размера частиц возрастает гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Поэтому в промышленных условиях применяют два вида катализатора – нанесенные катализа-

торы и катализаторы смешения. В обоих случаях активную часть катализатора наносят на поверхность таблетированного высокопористого инертного носителя. При приготовлении нанесенных катализаторов в качестве носителя используется высокопрокаленный оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Технология приготовления катализатора заключается в следующем. Порошкообразный оксид алюминия смешивают со связующими и легковыгорающими добавками, после чего из полученной массы формуют таблетки диаметром и высотой 5–12 мм. Полученные таблетки высушивают и прокаливают при температуре 900–1000°C. При этом примеси выгорают и таблетка принимает пористую структуру. Затем на сформованный носитель наносят активную часть катализатора путем пропитки водными растворами нитратов никеля и алюминия, которая осуществляется путем многократного окунания таблеток в ванну с растворами с последующей их сушкой. При нанесении заданного количества никеля пропитку прекращают, таблетки высушивают и прокаливают при температуре ~400°C, при этом нитраты никеля и алюминия разлагаются с образованием соответствующих оксидов. После термического разложения осуществляют восстановление контактной массы водородом при температуре 400°C. При этом оксид никеля восстанавливается до металлического никеля, а оксид алюминия не восстанавливается и выполняет роль промотора. Данная технология была разработана в Государственном институте азотной промышленности Российской Федерации (ГИАП), поэтому никелевые катализаторы выпускаются нескольких марок: ГИАП-3, ГИАП-3-6Н, ГИАП-8. Катализатор ГИАП-3 содержит, %: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 94; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 1; Ni – 5; ГИАП-3-6Н: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 91–93; NiO – 6–8; ГИАП-8: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 91–92; NiO – 7,5–8.

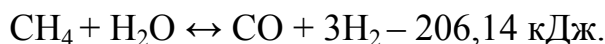
Для получения катализаторов, содержащих большое количество никеля, используют метод смешения. В этом случае в качестве носителя применяют высокоглиноземистые цементы, основным компонентом которых являются алюминаты кальция $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для приготовления катализаторов глиноземистый цемент затворяют водой, смешивают с гидрокарбонатом никеля, полученную смесь таблетуют, сушат, прокаливают и восстанавливают водородом. Таким методом получают катализатор ГИАП-16, который содержит, %: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 65; NiO – 24–26; CaO – 8; BaO – 0,8–1,2. Зарубежные катализаторы имеют аналогичный состав.

Полученные катализаторы работают при температурах 700–1000°C, при этом время достижения равновесия на них составляет несколько секунд. Каталитическими ядами для всех никелевых катализаторов являются сернистые соединения, причем отравление катализаторов происходит необратимо с образованием сульфида никеля NiS. Поэтому перед конверсией природные газы должны подвергаться тонкой очистке от соединений серы.

Кинетика конверсии метана

Процесс конверсии метана водяным паром протекает по следующему уравнению:



Эта реакция является обратимой, поэтому с точки зрения формальной кинетики скорость суммарного процесса равна разности скоростей прямой и обратной реакции:

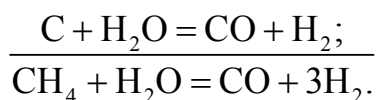
$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = K_1 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - K_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3,$$

где K_1 и K_2 – константы скоростей прямой и обратной реакции; P – парциальное давление реагирующих компонентов.

Однако в практических условиях эта реакция осуществляется на катализаторах, поэтому реальный механизм ее протекания состоит из большого числа стадий, включающих диффузию реагентов из объема газовой смеси к поверхности катализатора, активированную адсорбцию реагирующих веществ на поверхности катализатора, химическое взаимодействие активированных комплексов с образованием конечных продуктов, десорбцию продуктов реакции с поверхности катализаторов и их диффузию в газовый объем. Скорость суммарного процесса будет определяться скоростью наиболее медленной стадии, которая называется лимитирующей стадией. В связи с этим реальное кинетическое уравнение будет иметь другой вид и может быть выведено только на основании экспериментальных данных.

Исследованием кинетики конверсии метана на катализаторах занимались многие авторы. По данным А. Г. Лейбуша, процесс конверсии метана на катализаторах протекает через следующие промежуточные стадии:





Такой механизм подтверждается отложением углерода на поверхности катализатора. На основании экспериментальных данных А. Г. Лейбуш предложил следующее кинетическое уравнение:

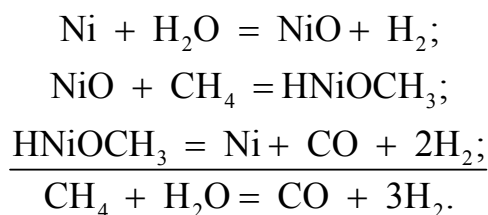
$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = K \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{10P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением

$$K = 1,3 \cdot 10^{18} e^{-\frac{96\,500}{RT}},$$

где 96 500 – энергия активации, Дж/моль.

В. И. Атрощенко с сотрудниками предложил окислительно-восстановительный механизм процесса, протекающий с образованием неустойчивых промежуточных соединений:



Предполагая, что лимитирующей стадией процесса является образование промежуточного комплекса, авторы дают следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = K \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_p P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}}.$$

где K_p – константа равновесия.

После преобразования этого уравнения при $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ получено упрощенное уравнение:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = K \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}},$$

где

$$K = 2,03 \cdot 10^6 e^{-\frac{90\,850}{RT}}.$$

Величина энергии активации составляет 90 850 Дж/моль.

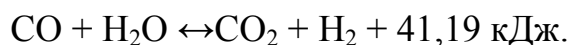
Другими авторами предложено еще несколько кинетических уравнений, однако до настоящего времени единое кинетическое уравнение, описывающее процесс конверсии в широком интервале температур и давлений, отсутствует. Поэтому для определения оптимального времени контактирования и расчета размера реактора используют величину оптимальной объемной скорости, характеризующей расход газовой смеси на единицу объема катализатора в единицу времени ($\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$), определяемую на основе практических данных.

Величина оптимальной объемной скорости зависит от температуры и давления. При атмосферном давлении и температуре 900°C оптимальная объемная скорость составляет $400\text{--}500 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$, при давлении $3,5\text{--}4,5 \text{ МПа}$ и при температуре $800\text{--}850^\circ\text{C}$ – $1750\text{--}2000 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$, а при температуре – 1000°C объемная скорость возрастает до $3500\text{--}4000 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. Поэтому в современных схемах синтеза аммиака процесс конверсии природного газа проводят при давлении $3,5\text{--}4,5 \text{ МПа}$ в две стадии. На первой стадии в качестве окислителя используют водяной пар при температуре $800\text{--}825^\circ\text{C}$ и объемной скорости $\sim 1750\text{--}2000 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. В этих условиях степень превращения метана составляет $60\text{--}70\%$, а его остаточное содержание в конвертированном газе – $9\text{--}10\%$. Для завершения процесса конвертированный газ смешивают с воздухом и подают на вторую стадию конверсии, где в качестве окислителя используют смесь водяного пара с воздухом. При этом в реакторе протекают как экзо-, так и эндотермические реакции, в результате чего температура газовой смеси повышается до 1000°C , что позволяет увеличить объемную скорость до $3500\text{--}4000 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ и достичь практически полного превращения метана.

Количество добавляемого воздуха рассчитывают так, чтобы обеспечить автотермичность процесса и в результате конверсии получить азотоводородную смесь стехиометрического состава без строительства воздухоразделительных установок.

КОНВЕРСИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

Процесс конверсии оксида углерода (II) водяным паром протекает по реакции



Эта реакция широко используется в промышленности как самостоятельный способ получения водорода при газификации твердого топлива или как вторая стадия конверсии природного газа, так как в результате конверсии различными окислителями получают газовую смесь, состоящую в основном из водорода и оксида углерода (II). Реакция конверсии оксида углерода (II) является обратимой. Она протекает с выделением тепла без изменения числа газовых молей. Для увеличения выхода водорода реакцию необходимо осуществлять при низких температурах с избытком водяного пара, причем давление не оказывает влияния на состояние равновесия. Для определения количественного влияния температуры и соотношения реагирующих компонентов на равновесную степень конверсии и состав конвертированного газа необходимо знать константу равновесия этой реакции:

$$K_p = K_C = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где P_{CO} , P_{H_2} , P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – равновесные парциальные давления компонентов; C_{CO} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{CO_2} , C_{H_2} – равновесные концентрации компонентов.

Зависимость константы равновесия этой реакции от температуры характеризуется данными, представленными в табл. 10.

Таблица 10

Зависимость константы равновесия от температуры

| $t, ^\circ\text{C}$ | 140 | 180 | 220 | 280 | 320 | 360 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
|---------------------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-----|------|
| K_p | 1054 | 375,2 | 158,6 | 55,6 | 31,25 | 18,46 | 12,27 | 7,67 | 5,11 | 3,6 | 2,64 |

Зная величину константы равновесия и состав исходной газовой смеси, можно рассчитать равновесную степень конверсии и состав конвертированного газа при любых температурах. Обычно расчеты состава равновесной смеси ведут на единицу объема исходного сухого газа.

Примем следующие обозначения: a_0 – содержание CO в исходной смеси, дол. ед.; b_0 – содержание водорода; c_0 – содержание CO₂; d_0 – содержание N₂; n – соотношение пар : газ; x_p – равновесная степень конверсии CO. Тогда в момент равновесия концентрации компонентов во влажном газе в долях единицы составят:

$$C_{\text{CO}} = \frac{a_0 - a_0 x_p}{1 + n}; \quad C_{\text{H}_2} = \frac{b_0 + a_0 x_p}{1 + n};$$

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{c_0 + a_0 x_p}{1 + n}; \quad C_{\text{N}_2} = \frac{d_0}{1 + n};$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n - a_0 x_p}{1 + n}.$$

Подставив полученные значения в выражение для константы равновесия, получим:

$$K_p = K_C = \frac{(c_0 + a_0 x_p)(b_0 + a_0 x_p)}{(a_0 - a_0 x_p)(n - a_0 x_p)}.$$

Таким образом, зная состав исходного газа, величину константы равновесия и задаваясь значением n , можно рассчитать равновесную степень конверсии СО и состав конвертированного газа при различных температурах. Зависимость равновесной степени конверсии СО от температуры и соотношения пар : газ для газа, полученного при конверсии метана при $a_0 = 0,2$; $b_0 = 0,53$; $c_0 = 0,07$; $d_0 = 0,21$, представлена на рис. 12.

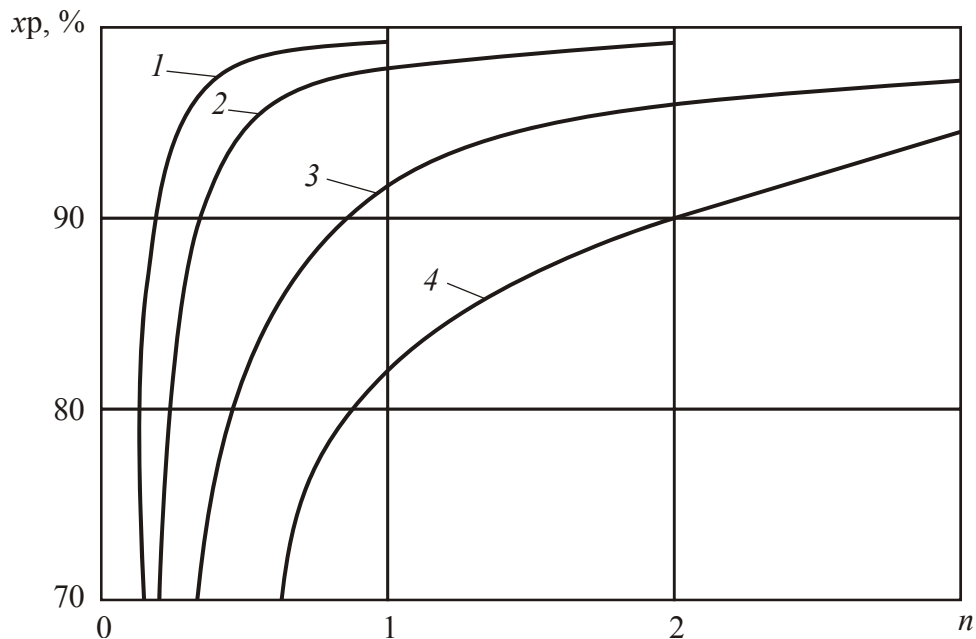


Рис. 12. Зависимость равновесной степени конверсии СО от соотношения пар : газ и температуры:
значение T , К: 1 – 473; 2 – 573; 3 – 673; 4 – 773

Представленные данные показывают, что для достижения высокой степени превращения СО процесс конверсии необходимо вести при температурах 473–573 К с избытком водяного пара, однако увеличивать соотношение пар : газ выше двух нецелесообразно, так как степень превращения при $n > 2$ увеличивается незначительно, но при этом существенно возрастают затраты тепла на нагревание газовой смеси. Однако при выборе оптимальных технологических параметров процесса наряду с равновесием необходимо учитывать и кинетические закономерности процесса. В практических условиях конверсию оксида углерода (II) проводят только в присутствии катализаторов, поэтому температура, при которой можно осуществлять процесс, определяется активностью катализаторов и их температурой зажигания.

КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

Каталитическими свойствами по отношению к реакции конверсии оксида углерода водяным паром обладают оксиды железа, хрома, никеля, кобальта, меди и некоторых других металлов. В промышленных условиях наибольшее применение получили катализаторы на основе оксидов железа, промотированных оксидами магния, хрома и калия. Промотированные железомagneйевые катализаторы имеют температуру зажигания около 500°C, а рабочий интервал температур – 500–600°C. При таких температурах равновесная степень конверсии СО очень мала, поэтому процесс конверсии проводят с большим избытком водяного пара при соотношении пар : газ, равном 2–3. В этих условиях остаточное содержание СО в конвертированном газе составляет 3–4%, поэтому в современных схемах высокотемпературные железомagneйевые катализаторы не используются.

В настоящее время наибольшее применение получили среднетемпературные железохромовые катализаторы, активной частью которых является магнетит Fe_3O_4 , а в качестве промотора используется оксид хрома Cr_2O_3 . Технология приготовления катализатора заключается в совместном осаждении гидроксидов железа и хрома с последующим формованием катализатора в виде гранул или таблеток диаметром 4–9 мм, сушкой, прокалкой и восстановлением Fe_2O_3 водородом до Fe_3O_4 . Готовый катализатор представляет

собой твердый раствор Cr_2O_3 в Fe_3O_4 . Содержание оксида железа в невосстановленном катализаторе колеблется от 85 до 93%, а оксида хрома – от 6,5 до 10%. Содержание серы в пересчете на SO_3 не должно превышать 0,3–0,4%. Среднетемпературный железохромовый катализатор имеет температуру зажигания 320–340°C, рабочий интервал температур 450–500°C. Это позволяет осуществлять процесс конверсии CO при соотношениях пар : газ, равных 1–1,5. При этом остаточное содержание CO в конвертированном газе не превышает 2%. Каталитическими ядами для железохромового катализатора являются сернистые соединения: сероводород, сероорганические соединения, соединения фосфора, мышьяка, кремния, хлора. Поэтому, как и при конверсии природного газа, нужна очень тщательная очистка газов от всех примесей.

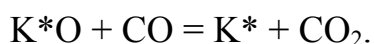
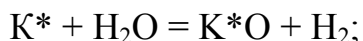
Для достижения более высокой степени превращения в современных схемах конверсии применяют низкотемпературные катализаторы, содержащие в своем составе оксиды цинка, хрома, меди и алюминия, – цинкхроммедные. В качестве модифицирующих добавок в этих катализаторах используются оксиды марганца, магния и др. Соотношение между основными компонентами в низкотемпературных катализаторах колеблется в достаточно широких пределах. Например, в катализаторе марки НТК-4 содержание CuO составляет $54 \pm 3\%$; Cr_2O_3 – $14 \pm 1,5\%$; ZnO – $11 \pm 1,5\%$; Al_2O_3 – $19,6 \pm 2\%$. В катализаторе НТК-8 содержание CuO составляет $38 \pm 3\%$; Cr_2O_3 – $1,5 \pm 0,5\%$; ZnO – $27 \pm 2\%$; Al_2O_3 – $33 \pm 3\%$.

Технология приготовления катализатора заключается в совместном осаждении гидроксидов металлов с последующим формированием таблеток диаметром 5–6 мм, сушке, прокалке и восстановлении водородом. Оксид меди восстанавливается до металлической меди, которая является активной частью катализатора. Температура зажигания катализатора составляет 190–200°C, рабочий интервал температур – 200–280°C. Это позволяет осуществлять процесс конверсии при соотношениях пар : газ, равных 0,4–0,7. При этом остаточная концентрация CO в газе не превышает 0,2–0,3%, в связи с чем в современных схемах процесс конверсии CO осуществляют в две ступени – на первой ступени используют среднетемпературные железохромовые катализаторы при температурах 380–450°C. При этом остаточное содержание CO составляет 3–4%. На второй ступени применяют низкотемпературные цинкхроммедные катализаторы при температуре

200–250°C, что позволяет достигать практически полной конверсии CO, так как остаточное его содержание в конвертированном газе составляет 0,1–0,5%.

КИНЕТИКА КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

Кинетику конверсии оксида углерода на различных катализаторах изучали многие авторы. Как и любой гетерогенно-каталитический процесс, конверсия оксида углерода складывается из большого числа стадий, включающих диффузию реагирующих компонентов из объема газовой смеси к поверхности катализатора, активированную адсорбцию на активных центрах катализатора, химическое взаимодействие, десорбцию продуктов реакции с поверхности катализатора и их диффузию в объем газовой смеси. До настоящего времени лимитирующая стадия процесса не выявлена, поэтому универсальное кинетическое уравнение, которое адекватно описывало бы процесс в широком интервале технологических параметров, отсутствует. По данным Н. В. Кульковой и М. И. Темкина, процесс конверсии оксида углерода на железном катализаторе включает стадии попеременного окисления – восстановления поверхности катализатора по схеме:



Принимая в качестве лимитирующей стадии вторую реакцию и пользуясь современной адсорбционной теорией, эти авторы предложили следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{dP_{CO}}{d\tau} = K_1 P_{CO} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^\beta - K_2 P_{CO_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^{1-\beta},$$

где K_1 и K_2 – константы скорости прямой и обратной реакции; P_{CO} , P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{CO_2} – текущие парциальные давления компонентов; β – коэффициент, равный 0,5.

И. П. Кириллов с сотрудниками пришли к выводу, что лимитирующей стадией процесса является первая реакция, т. е. окисление поверхности катализатора. По их данным, кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right)^{0,5} - K_2 P_{\text{H}_2} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^{0,5}.$$

Авторами определены значения констант скорости реакции при различных температурах и предложено уравнение для расчета времени контактирования газовой смеси с катализатором:

$$K\tau = \frac{2}{(2n - a_0x)} M(x),$$

где K – константа скорости прямой реакции; τ – время контактирования, с; n – соотношение пар : газ в исходной смеси; a_0 – содержание СО в исходном газе, дол. ед.; x – степень превращения СО, дол. ед.; $M(x)$ – множитель, зависящий от степени превращения x и соотношения CO_2 : СО в исходной смеси; для определения этого множителя И. П. Кирилловым разработана специальная номограмма.

По данным В. И. Атрощенко с сотрудниками, при конверсии оксида углерода на цинкхромовом катализаторе кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = K_1 P_{\text{CO}}.$$

Другими авторами предложено еще несколько уравнений, однако пользование ими для расчета промышленных реакторов затруднено или невозможно. Поэтому так же, как и при конверсии метана, для определения времени контактирования реакционной смеси с катализатором и расчета объема катализатора, а следовательно, и размеров реакторов используют величину оптимальной объемной скорости расхода газовой смеси на единицу объема катализатора в единицу времени, которая зависит от температуры и давления. На железохромовых катализаторах оптимальная объемная скорость при атмосферном давлении составляет 250–300 м³/(м³ · ч), при давлении 1 МПа – 800–900 м³/(м³ · ч), при давлении 4 МПа – 2000–3000 м³/(м³ · ч). Отсюда следует, что при повышении давления скорость реакции возрастает, что приводит к увеличению производительности единицы объема катализатора. Зависимость удельной производительности катализатора от давления описывается уравнением

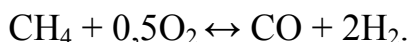
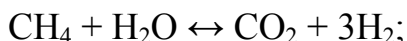
$$G = G_0 \sqrt{P},$$

где G – удельная производительность катализатора при давлении P ; G_0 – удельная производительность катализатора при атмосферном давлении; P – давление, МПа.

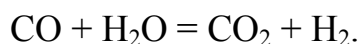
По этим причинам в современных схемах конверсию оксида углерода, так же как и конверсию метана, проводят при повышенных давлениях. Оптимальная величина давления составляет 3–4 МПа.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В современных технологических схемах синтеза аммиака исходным сырьем для получения водорода и азотоводородной смеси служат природные и попутные газы, основным компонентом которых является метан. Для получения водорода природные газы подвергаются конверсии различными окислителями – водяным паром, кислородом или их смесью по реакциям:



Образовавшийся оксид углерода подвергается конверсии водяным паром по реакции



В результате двухступенчатой конверсии образуется смесь водорода и диоксида углерода, которая подается на очистку от CO_2 путем его поглощения щелочными растворами. После очистки от CO_2 получают чистый водород, который направляется на синтез аммиака.

Однако для синтеза аммиака необходим второй компонент – азот, который получают сжижением и разделением воздуха.

Для получения азотоводородной смеси непосредственно на стадии конверсии можно использовать в качестве окислителя смесь водяного пара с воздухом, обогащенным кислородом. С учетом изложенного было разработано и внедрено в промышленную практику несколько схем конверсии природных газов, которые отличались друг от друга видом окислителей, типом применяемых катализаторов и давлением.

В первых схемах конверсия природного газа осуществлялась парокислородовоздушной смесью под атмосферным давлением на никелевом катализаторе при температуре 900–1000°C, конверсия оксида углерода (II) – на среднетемпературном железохромовом катализаторе при температуре ~400–480°C. Недостатком этих схем являлась низкая интенсивность и необходимость строительства воздухоразделительных установок.

В середине 60-х гг. XX в. была внедрена в промышленную практику высокотемпературная некаталитическая конверсия природного газа кислородом. В этих схемах конверсию проводили без катализаторов при температуре 1300–1400°C с использованием в качестве окислителя кислорода. Эти схемы также не получили широкого распространения.

С целью повышения интенсивности процесса в дальнейшем были разработаны и внедрены в промышленную практику схемы конверсии природного газа парокислородной смесью под давлением 2МПа на никелевом катализаторе. Общим недостатком этих схем являлось использование в качестве окислителя кислорода, необходимость строительства воздухоразделительных установок, что существенно увеличивало объем капитальных вложений и себестоимость аммиака.

В конце 60-х гг. XX в. началась разработка крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака с единичной мощностью 1360–1500 т/сут. Это потребовало создания принципиально новых схем конверсии природного газа, обладающих высокой интенсивностью, минимальными затратами энергии и исключаящих необходимость строительства воздухоразделительных установок. В основу этих схем был положен энерготехнологический принцип, предусматривающий выработку энергии, необходимой для осуществления технологических процессов за счет полезного использования теплоты экзотермических реакций. В результате многолетних исследований и детальных технико-экономических расчетов была разработана типовая технологическая схема конверсии природного газа, которая состоит из следующих стадий:

- 1) очистка природного газа от сернистых соединений;
- 2) двухступенчатая каталитическая конверсия природного газа под давлением 4–4,5 МПа с использованием в качестве окислителя на первой ступени водяного пара, а на второй ступени – смеси водяного пара с воздухом;

3) двухступенчатая каталитическая конверсия оксида углерода с использованием на первой ступени среднетемпературных железохромовых катализаторов, а на второй ступени – низкотемпературных цинкхроммедных катализаторов.

Разработанная технологическая схема предусматривает глубокую рекуперацию теплоты экзотермических стадий процесса. Высокопотенциальная теплота технологических и дымовых газов используется для выработки водяного пара с давлением 10,2 МПа и температурой 745 К в количестве 340 т/ч, который применяется в паровой турбине турбокомпрессора для сжатия азотоводородной смеси до давления 30–32 МПа, направляемой на синтез аммиака. Пар, отбираемый из противодавленческой турбины турбокомпрессора, имеющий давление 4,2 МПа и температуру 644 К, используется для технологических нужд, а также в паровых турбинах приводов компрессоров для сжатия природного газа, воздуха, центробежных насосов, дымососа и др. Это позволяет осуществлять процесс синтеза аммиака без потребления энергии извне за счет использования собственных источников энергии.

Процесс конверсии природного газа и оксида углерода (II) осуществляется на катализаторах, которые легко отравляются примесями, содержащимися в природных газах. Наиболее вредными из них являются сернистые соединения, в присутствии которых происходит необратимое отравление катализаторов. Поэтому обязательной стадией, предшествующей конверсии, является очистка природного газа от сернистых соединений.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Природные газы различных месторождений в большинстве случаев содержат в своем составе сернистые соединения – сероводород (H_2S), сероуглерод (CS_2), сероксид углерода (COS), а также органические соединения серы – меркаптаны (RSH), тиофены ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), сульфиды (R_2S) и дисульфиды (R_2S_2). Суммарное содержание соединений серы колеблется в широких пределах от 5 до 100 мг $\text{S}/\text{м}^3$ газа. Допустимое содержание сернистых соединений в газе, идущем на конверсию, не должно превышать 0,5 мг $\text{S}/\text{м}^3$ газа. Поэтому для эффективной работы катализаторов природные газы должны подвергаться тщательной очистке от сернистых соединений.

Очистка газов от сернистых соединений осуществляется тремя методами: абсорбционным, адсорбционным и каталитическим.

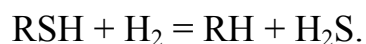
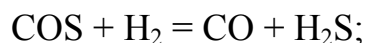
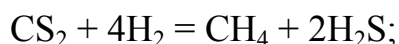
Абсорбционные методы основаны на селективном поглощении вредных примесей жидкими поглотителями. В качестве поглотителей используют водные растворы щелочей, аминов, а также некоторые органические растворители – трибутилфосфат, метилпирролидон и др. Абсорбционные методы используют при большом содержании сернистых соединений (более 100 мг S/м³). Их применяют при низких температурах и повышенных давлениях. Регенерацию поглотителей осуществляют путем снижения давления и повышения температуры.

Адсорбционные методы основаны на селективном поглощении примесей твердыми поглотителями – активированным углем и цеолитами NaX и CaX. Эти процессы также обратимы, и их можно осуществлять в циклическом режиме путем регенерации поглотителей при повышении температуры и продувки инертными газами или водяным паром. Адсорбционные методы используются при содержании сернистых соединений 80–100 мг/м³.

Каталитические методы основаны на превращении вредных примесей под действием катализаторов в инертные вещества или в вещества, которые могут быть легко удалены из газовой смеси абсорбционными или адсорбционными методами.

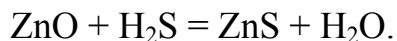
В современных технологических схемах конверсии природных газов наибольшее применение получили каталитические методы очистки в комбинации с адсорбционными. Эти методы основаны на каталитическом гидрировании всех сернистых соединений до сероводорода и последующем поглощении сероводорода оксидом цинка.

Процесс гидрирования сернистых соединений осуществляется на алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых катализаторах при температурах 350–400°C по реакциям:



Эти реакции при температурах 300–400°C практически необратимы, поэтому достигается полное гидрирование всех сернистых соединений с образованием сероводорода.

Второй стадией очистки природных газов от соединений серы является адсорбция сероводорода на твердых поглотителях, содержащих оксид цинка при температурах 300–400°C:



Эта реакция в интервале температур 300–400°C практически необратима, поэтому комбинация каталитического и адсорбционного метода позволяет полностью удалить из реакционной смеси все соединения серы и тем самым исключить возможность отравления катализаторов. Технологическая схема конверсии природного газа в агрегате большой единичной мощности представлена на рис. 13.

Природный газ, смешанный с азотоводородной смесью, поступает на центробежный компрессор 1, в котором сжимается до давления 4,1–4,5 МПа. Затем газовая смесь перед поступлением на сероочистку нагревается в огневом подогревателе 2 до температуры 670 К дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа. После огневого подогревателя газовая смесь проходит реактор гидрирования сероорганических соединений 3, который загружен алюмокобальтмолибденовым или алюмоникельмолибденовым катализатором, и затем последовательно проходит два сероочистных аппарата 4 для поглощения сернистых соединений, загруженных оксидом цинка. При насыщении поглотителя серой его заменяют свежим, не останавливая агрегат. После сероочистки газовая смесь, очищенная до содержания серы не менее 0,5 мг/м³, с температурой 640 К и давлением 3,9 МПа направляется на паровую конверсию метана в трубчатую печь 6. Перед печью газовая смесь смешивается с водяным паром до соотношения пар : газ, равного 3,7 : 1.

После смешения парогазовая смесь с температурой 620–650 К направляется в подогреватель, расположенный в конвекционной зоне трубчатой печи, где нагревается за счет теплоты дымовых газов до температуры 780–810 К. Нагретая парогазовая смесь поступает в реакционные трубы печи паровой конверсии метана 6.

В реакционных трубах на никелевом катализаторе под давлением 3,6 МПа осуществляется эндотермический процесс паровой конверсии метана и других углеводородов с получением водорода, оксидов углерода (II) и (IV) в соотношении, близком к равновесному, при температуре 1000 К. Содержание остаточного метана в конвертированном газе на выходе из труб печи паровой конверсии составляет 9,2–10,0% об.

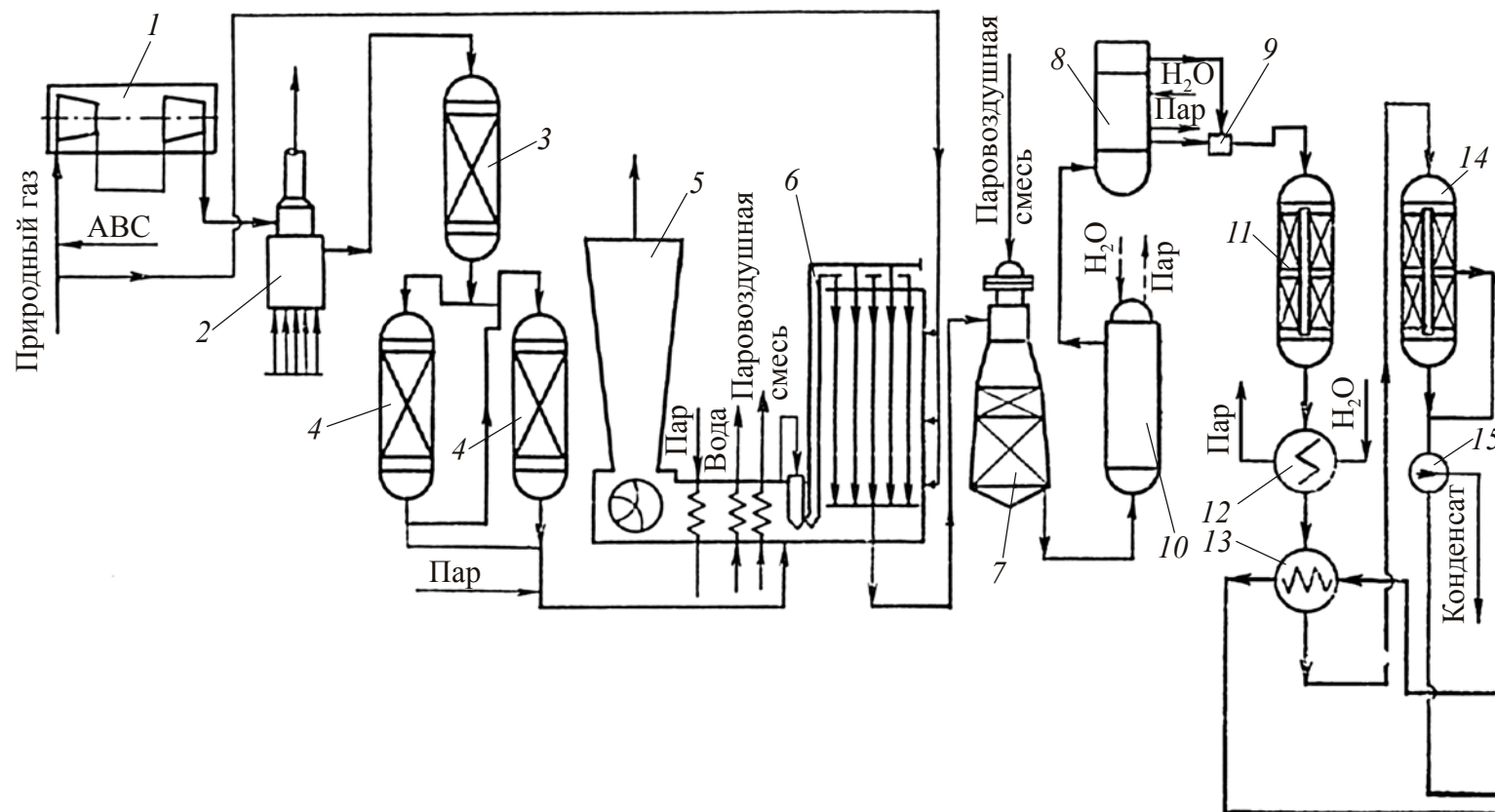


Рис. 13. Технологическая схема конверсии природного газа в агрегате большой единичной мощности:
 1 – компрессор; 2 – подогреватель; 3 – реактор гидрирования сернистых соединений; 4 – адсорберы сероводорода;
 5 – дымовая труба; 6 – трубчатая печь; 7 – шахтный конвертор; 8, 10 – котлы-утилизаторы; 9 – увлажнитель;
 11 – конвертор СО первой ступени; 12 – котел-утилизатор; 13 – подогреватель;
 14 – конвертор СО второй ступени; 15 – охладитель

Теплоту, необходимую для эндотермического процесса паровой конверсии метана, получают за счет сжигания смеси природного газа с танковыми и продувочными газами в горелках, размещенных на потолке печи между рядами реакционных труб. Тепловое напряжение, отнесенное к внутренней поверхности реакционных труб, составляет $350 \cdot 10^3$ кДж/(м² · ч), расчетная температура стенки труб – 1200 К. Трубчатая печь, кроме радиационной зоны с реакционными трубами, оснащена конвекционной зоной с блоком теплоиспользующей аппаратуры (БТА) и вспомогательной печью, в которой за счет сжигания природного газа образуется пар давлением 10,5 МПа. Дымовые газы после вспомогательной печи направляются в конвекционную зону печи. Теплота дымовых газов, выходящих из печи при температуре 1310 К, используется:

- для подогрева парогазовой смеси, поступающей в реакционные трубы, до температуры 780–800 К;
- подогрева паровоздушной смеси, направляемой в конвертор метана II ступени, до температуры 755 К;
- перегрева пара в двухступенчатом пароперегревателе до 760 К;
- подогрева воды, поступающей на питание котлов от 375 до 590 К;
- подогрева природного газа, подаваемого на сжигание в горелках трубчатой печи, до температуры 420 К.

Дымовые газы трубчатой печи после использования их теплоты в БТА с температурой 470–510 К выбрасываются дымососами через дымовую трубу 5 в атмосферу.

После трубчатой печи конвертированная парогазовая смесь по футерованному соединительному трубопроводу подается в шахтный конвертор метана второй ступени 7. Конверсия остаточного метана в нем осуществляется паром и воздухом на никелевом катализаторе.

В верхней части шахтного конвертора расположен смеситель, в который через центральную трубу поступает паровоздушная смесь с температурой 755 К, а по кольцевому пространству – парогазовая смесь с температурой 1100 К. Воздух в конвертор подается центробежным компрессором с приводом от конденсационной паровой турбины. Он не должен содержать соединений серы и хлора.

Количество воздуха для процесса подбирают таким образом, чтобы перед отделением синтеза обеспечить соотношение $H_2 : N_2$,

равное 3 : 1. Перед подачей в конвертор метана в воздух постоянно дозируется пар с давлением 4,1 МПа и температурой 640 К. Соотношение пар : воздух составляет 0,1 : 1.

После смесителя парогазовоздушная смесь поступает на никелевый катализатор. Для предохранения от перегрева и обеспечения нормальной работы катализатора над ним в конверторе метана имеется свободный объем, где происходит горение части газа с кислородом воздуха. Затем парогазовая смесь проходит последовательно через шестигранные огнеупорные плитки, служащие для равномерного распределения газового потока по сечению конвертора, слой термостойкого алюмохромового катализатора, а затем никелевого катализатора. Процесс конверсии метана осуществляется при температуре на выходе 1270 К и объемной скорости 3500 ч⁻¹. Остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе составляет 0,35–0,55% об.

Конвертированная парогазовая смесь после шахтного конвертора метана охлаждается в котлах-утилизаторах I ступени 10, II ступени 8 и с температурой 650 К направляется через увлажнитель 9 на конверсию оксида углерода (II).

После увлажнителя конвертированная смесь с соотношением пар : газ, равным 0,57, поступает в конвертор I ступени 11, где на среднетемпературном железохромовом катализаторе при температуре на выходе 723 К, объемной скорости до 2000 ч⁻¹ протекает реакция конверсии оксида углерода (II) с водяным паром. Остаточное содержание оксида углерода (II) после конвертора I ступени составляет 3,7% (в пересчете на сухой газ).

После конвертора I ступени теплота парогазовой смеси используется для получения насыщенного пара с давлением 10,5 МПа в котле-утилизаторе 12. При этом парогазовая смесь охлаждается до 603 К.

Затем парогазовая смесь охлаждается до температуры 493 К в подогревателе 13, нагревая при этом очищенный от СО₂ конвертированный газ перед метанированием до 573 К. После подогревателя парогазовая смесь с температурой 493 К и соотношением пар : газ, равным 0,45, поступает в конвертор СО II ступени 14, где на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе при объемной скорости 2000 ч⁻¹ и температуре на выходе 523 К происходит конверсия оксида углерода (II) с водяным паром до содержания СО в конвертированном газе 0,15–0,50% об.

ОСНОВНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Технологическая схема конверсии природного газа включает пять каталитических стадий: каталитическое гидрирование сернистых соединений, двухступенчатую конверсию природного газа и двухступенчатую конверсию оксида углерода, поэтому основными видами технологического оборудования являются контактные аппараты. Кроме того, для поддержания температурного режима в состав схемы входят теплообменное оборудование и котлы-утилизаторы, которые используются для рекуперации тепла экзотермических реакций с выработкой водяного пара высоких параметров. При выборе конструкции контактных аппаратов необходимо учитывать тип протекающей реакции, оптимальный температурный режим ее осуществления и гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Наибольшее применение в промышленности получили три типа контактных аппаратов – шахтные, трубчатые и полочные. Шахтные аппараты используются для осуществления реакций, протекающих при постоянной температуре с небольшой величиной теплового эффекта. В этих аппаратах катализатор загружается в один слой, а необходимый температурный режим поддерживается за счет подогрева реакционной смеси в теплообменнике. Трубчатые аппараты чаще всего используются для осуществления эндотермических реакций с большой величиной теплового эффекта. В этих аппаратах катализатор загружается внутрь труб небольшого диаметра, а необходимый температурный режим поддерживается за счет внешнего обогрева труб дымовыми газами, получаемыми при сжигании топлива в межтрубном пространстве. Полочные аппараты чаще всего используются для осуществления обратимых экзотермических реакций с большой величиной теплового эффекта. В этих аппаратах по мере протекания реакции температуру газовой смеси необходимо понижать. Для решения этой задачи катализатор располагается на нескольких полках с промежуточным охлаждением газовой смеси после каждого слоя катализатора.

По направлению движения газового потока контактные аппараты подразделяются на два типа – аксиальные и радиальные. В аксиальных аппаратах газовая смесь движется через слой катализатора параллельно оси аппарата, а в радиальных – перпендикулярно оси аппарата.

В связи с этим толщина слоя катализатора в радиальных аппаратах при одинаковом диаметре намного меньше, чем в аксиальных, поэтому гидравлическое сопротивление слоя катализатора в них существенно снижается. В рассматриваемой схеме трубчатый аппарат используется для осуществления конверсии природного газа водяным паром, шахтные аппараты – для гидрирования сернистых соединений и второй ступени конверсии природного газа смесью водяного пара и воздуха, полочные аппараты – для конверсии оксида углерода. Рассмотрим конструкцию этих аппаратов.

Многорядная трубчатая печь. В современных установках производства аммиака, метанола и водорода большой мощности наибольшее распространение получили прямоточные многорядные трубчатые печи с верхним пламенным обогревом, устройство которой представлено на рис. 14.

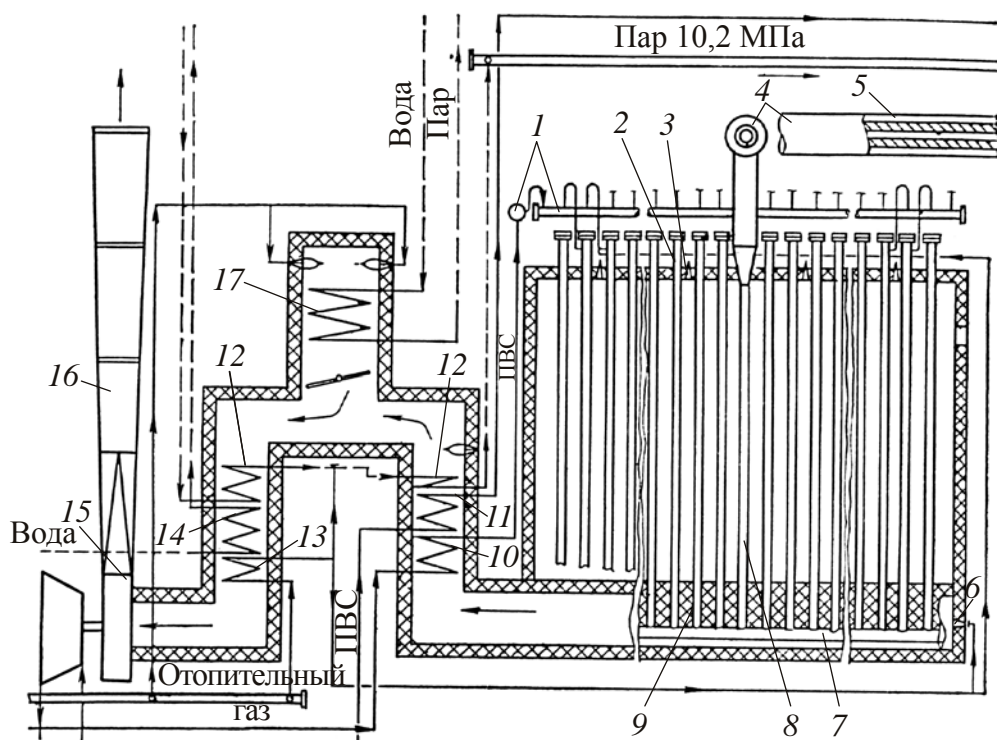


Рис. 14. Многорядная трубчатая печь:

1 – коллекторы; 2 – реакционные трубы; 3 – газовые горелки; 4 – коллектор конвертированного газа; 5 – водяная рубашка; 6 – дополнительные газовые горелки; 7 – секционные коллекторы; 8 – газотводящие трубы; 9 – газоходы; 10 – подогреватель парогазовой смеси; 11 – подогреватель газовой смеси; 12 – пароперегреватель; 13 – подогреватель газа; 14 – экономайзер; 15 – дымосос; 16 – дымовая труба, 17 – встроенная вспомогательная печь

К основным преимуществам таких печей относятся их компактность и относительно небольшие тепловые потери. В радиационной камере параллельно установлено 12 трубных экранов, каждый из которых объединяет 42 реакционные трубы. Диаметр реакционной трубы 114×21 мм, высота около 11 м, длина обогреваемой части 9 м, материал – жаропрочная сталь типа 45Х25Н20С. Трубы каждого ряда вварены в нижний сборник-коллектор с шагом между трубами 230 мм. Коллектор диаметром 142×19 мм изготовлен из никеля, футерован блоками из легкого огнеупорного бетона. Реакционные трубы подвешены к несущим балкам на пружинах; секции труб свободно висят в топочном пространстве. При нагреве печи происходит равномерное удлинение труб всего ряда (секции). Кольцевые зазоры между реакционными трубами и сводом топочной камеры уплотняют огнеупорными сальниковыми устройствами.

Парогазовая смесь (ПГС) из секционных коллекторов 1 равномерно распределяется по газоподводящим трубкам между реакционными трубами 2. В реакционных трубах на никелевом катализаторе протекает паровая конверсия углеводородов. Конвертированный газ из труб попадает в секционные коллекторы 7 и по газоотводящим трубам 8 поступает в общий сборный коллектор 4, футерованный изнутри теплоизоляционным бетоном и помещенный в водяную рубашку 5. Далее конвертированный газ поступает в смеситель шахтного реактора паровоздушной конверсии.

Топочная камера футерована высококачественным легким шамотом. Общая толщина футеровки составляет около 150 мм. Температура наружной металлической обшивки печи не должна превышать 330 К. Огнеупорные блоки свода топочной камеры подвешены на металлических шарнирных крюках. Камера снабжена смотровыми окнами, люками-лазами и облицована сварным кожухом толщиной 5 мм.

Обогрев реакционных труб осуществляется факельными инжекционными горелками 3, установленными в своде камеры между рядами реакционных труб, 12 рядов реакционных труб обогреваются горелками (13 рядов по 20 шт.). Дымовые газы отводятся через газоходы 9, расположенные между трубными экранами в нижней части топочной камеры, и при температуре 1173–1370 К направляются в конвективную камеру. В торцевой

стене каждого газохода установлены дополнительные горелки 6, необходимые для разогрева печи. После вывода печи на нормальный режим работы эти горелки полностью выключают. Дымовые газы после конвективной камеры дымососами 15 при температуре не выше 433–473 К выбрасываются через дымовую трубу 16 в атмосферу.

Контроль за температурным режимом печи и управление всеми технологическими процессами осуществляется с центрального пульта управления агрегата (ЦПУ). Основным недостатком радиационной камеры трубчатой печи этого типа является то, что отключить одну или несколько реакционных труб (при их аварийном состоянии) без остановки всего агрегата невозможно.

В блоке теплоиспользующей аппаратуры печи (БТА) расположены следующие по ходу дымовых газов подогреватели: подогреватель исходной парогазовой смеси 10, подогреватель паровоздушной смеси (ПВС) 11, две ступени пароперегревателя пара (10,8 МПа) 12, экономайзер питательной воды 14, подогреватель отопительного газа 13. Производительность трубчатой печи по природному газу составляет 38–40 тыс. $\text{нм}^3/\text{ч}$. При объемной скорости по сухому газу 1750–2000 $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ суммарный объем катализатора, загружаемого в трубы, составляет около 20 м^3 .

Шахтный реактор паровоздушной конверсии, конструкция которого представлена на рис. 15, предназначен для практически полной конверсии метана, оставшегося в газе после трубчатой печи, и введения в состав получаемого технологического газа необходимого количества атмосферного азота.

Аппарат представляет собой вертикально расположенную металлическую обечайку из малоуглеродистой котельной стали. Верхняя конусная часть аппарата служит основанием приваренного к нему корпуса смесительной камеры. Нижняя часть обечайки заканчивается коническим днищем с двумя боковыми отводами конвертированного газа. Внутри реактор футерован монолитным огнеупорным бетоном толщиной около 300 мм. Опорный свод и насадочные тела, применяемые внутри аппарата, выполнены из корунда высокой чистоты.

Шахтный реактор полностью заключен в водяную рубашку. В блоке парового риформинга природного газа он скомпонован с трубчатой печью, котлами-утилизаторами и паросборником.

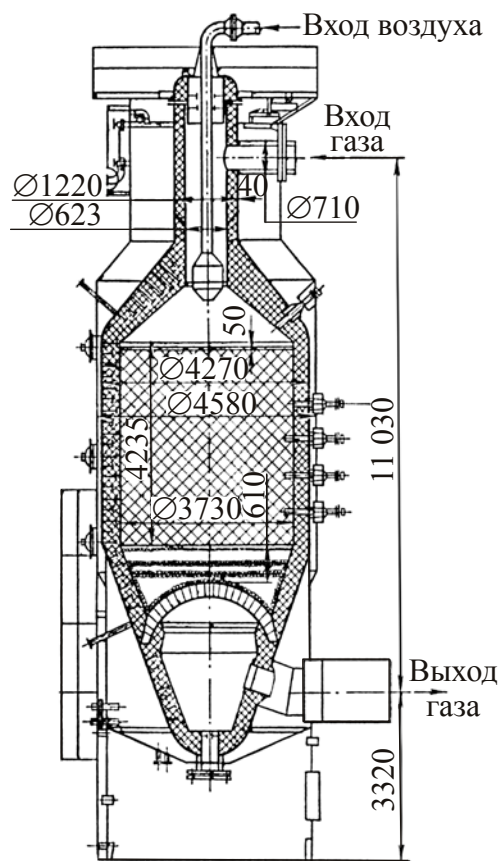


Рис. 15. Шахтный реактор паровоздушной конверсии

Конвертированный газ при температуре 1080–1100 К поступает из трубчатой печи по футерованному коллектору в смеситель шахтного реактора, туда же компрессором подается технологический воздух. Газ в корпус смесителя вводят тангенциально, воздух – сверху. Температура паровоздушной смеси на входе в реактор составляет 755–773 К.

При смешении потоков скорость истечения воздуха из сопл распределительного устройства достигает 60 м/с, скорость движения газа в цилиндрической части смесителя – 20 м/с. Тепловое напряжение в свободном объеме шахтного реактора составляет около $117 \cdot 10^6$ кДж/м³. Средняя температура парогазовой смеси над катализатором после связывания кислорода воздуха горючими компонентами конвертированного газа, главным образом водородом, равна 1573 К.

Схема загрузки аппарата: на опорный свод, выполненный из фасонных корундовых изделий, укладывают три слоя корундовых

шаров с диаметрами соответственно 70, 50 и 20 мм, затем помещают никелевый кольцевидный или цилиндрический катализатор объемом 32 м^3 , далее – 6 м^3 алюмохромового катализатора, на него по периметру аппарата укладывают круговой корундовый кирпич, а затем всю поверхность катализатора закрывают плотно уложенными шестигранными корундовыми плитками, имеющими по 12 или 9 отверстий для прохождения газа. Плитки, уложенные в центре, под распределителем воздуха, отверстий не имеют. Такая конструкция распределительной корундовой решетки над слоем катализатора обеспечивает низкие температурные градиенты в поперечном сечении слоя катализатора и равномерное распределение потоков газа по слою. Общее сопротивление аппарата при проектной нагрузке не должно превышать 0,1 МПа. Температура газа на выходе из реактора не превышает 1250–1300 К.

Конверторы оксида углерода. В результате двухступенчатой конверсии природного газа с учетом добавляемого воздуха объем газовой смеси в пересчете на сухой газ возрастает примерно в 5 раз и составляет около $200\,000 \text{ нм}^3/\text{ч}$. При объемной скорости на стадии конверсии CO $2000 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ объем загружаемого катализатора на каждой ступени должен составить около 100 м^3 . Поэтому для конверсии оксида углерода применяют два типа аппаратов – *полочные аксиальные аппараты* (рис. 16, б) и *радиальные аппараты* (рис. 16, а).

В радиальных реакторах катализатор помещается в корзинах, образованных коаксиально расположенными центральной трубой и наружной обечайкой, рабочие поверхности которых перфорированы и покрыты сеткой со стороны катализатора.

Между корпусом реактора и наружной обечайкой катализаторной корзины образуется кольцевой канал, по которому либо отводят продукты реакции, либо вводят сырье. Таким образом, в радиальном реакторе имеет место сложное движение потока одновременно в осевом направлении (по кольцевому каналу и центральной трубе) и в радиальном – через слой катализатора. Радиальные реакторы могут быть двух типов: Z- и П-образные. В Z-образном реакторе газ в центральной трубе и кольцевом зазоре движется в одном направлении, в П-образном – в противоположных. Число катализаторных корзин в реакторе обычно не превышает трех. Основным достоинством радиальных аппаратов является малое гидравлическое сопротивление, что позволяет исполь-

зовать мелкозернистые катализаторы и достигать высоких объемных скоростей газа.

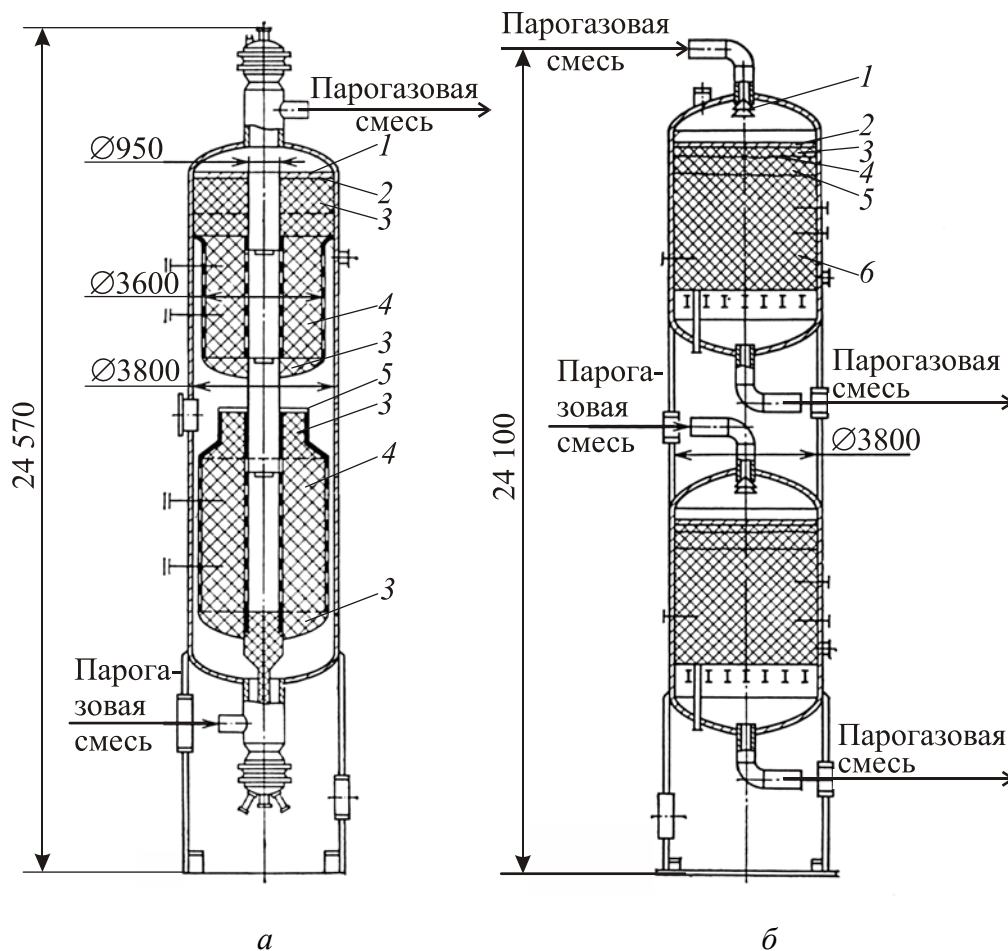


Рис. 16. Конвертеры оксида углерода:

а – первой ступени: 1 – насадка; 2 – сетка; 3 – катализатор для затвора и усадки; 4 – среднетемпературный катализатор; 5 – прижимная решетка;
б – второй ступени: 1 – распределительное устройство; 2 – прижимная решетка; 3 – насадка; 4 – сетка; 5 – поглотитель каталитических ядов;
б – низкотемпературный катализатор

В аппаратах аксиального типа катализатор располагают слоями на полках, размещенных в цилиндрическом корпусе. Полки могут работать по газу как последовательно, так и параллельно. В аппарате на опорную балочную конструкцию укладывают колосниковую решетку, покрываемую металлической сеткой с размерами ячеек, несколько меньшими размера зерна катализатора. Поверх сетки насыпают слой керамической или металлической

насадки (например, кольца Рашига, седла Инталокс и др.), которая препятствует забиванию сетки частицами катализатора, а затем загружают катализатор. Сверху опять укладывают металлическую сетку, под которой размещают слой насадки. Последний защищает катализатор от солей, содержащихся в паре, которые преимущественно откладываются на элементах насадки. Этот слой выравнивает также температуры и скорости потока по сечению аппарата. Желательно, чтобы распределительный слой имел высокую эффективную теплопроводность, что препятствует конденсации пара на охлажденных участках.

Полочный конвертор, который используют в крупных агрегатах производства аммиака, имеет диаметр 3,8 м. Катализатор располагается на двух полках, работающих параллельно, высота слоя катализатора составляет 4 м, объем загрузки – 45,5 м³. Аппарат снаружи имеет теплоизоляцию.

ГЛАВА 4. ОЧИСТКА КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА ОТ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

Технологический газ, полученный в результате конверсии природного газа и оксида углерода (II) по описанной технологии, имеет следующий состав, %: H_2 – 60–62; CO_2 – 17–18; CO – 0,3–0,5; N_2 – (~20); CH_4 – 0,3–0,5; Ar – 0,2–0,3. Он используется в дальнейшем для синтеза аммиака, который осуществляется на катализаторах. Катализаторы синтеза аммиака легко отравляются кислородосодержащими соединениями, поэтому перед подачей на синтез аммиака конвертированный газ должен подвергаться тщательной очистке от всех кислородсодержащих соединений – CO_2 , CO , H_2O , O_2 . Допустимое содержание кислородсодержащих соединений в азотоводородной смеси, направляемой на синтез аммиака, не должно превышать 0,002%.

Кислород в конвертированном газе отсутствует, водяной пар конденсируется при охлаждении, поэтому основной проблемой, которую необходимо решить, является очистка от оксидов углерода.

Оксиды углерода (II) и (IV) имеют различные физико-химические свойства, поэтому и методы очистки от них различные.

Очистка газов от примесей осуществляется несколькими методами – абсорбционными, адсорбционными, каталитическими и криогенными.

Абсорбционные методы основаны на селективном поглощении вредных примесей жидкими поглотителями за счет физического растворения или хемосорбции. При выборе поглотителей предпочтение отдают хемосорбционным процессам, в которых поглощаемый газ вступает в химическое взаимодействие с поглотителем с образованием неустойчивых соединений, легко разлагающихся при нагревании. Это позволяет осуществлять процесс очистки в замкнутом циклическом режиме с регенерацией поглотителя. Процесс абсорбции проводят при повышенных давлениях и пониженных температурах, а регенерацию поглотителей осуществляют при снижении давления и повышении температуры, благодаря чему процесс очистки осуществляется без затраты реагентов. В практических условиях абсорбционные процессы применяют при большом содержании примесей в газовой смеси.

Адсорбционные процессы основаны на селективном поглощении примесей твердыми поглотителями – адсорбентами. В качестве поглотителей используются пористые вещества, обладающие большой поверхностью и высокой адсорбционной способностью, – силикагели, алюмогели, активированные угли, цеолиты. Адсорбционные процессы обратимы, поэтому их также можно осуществлять в циклическом режиме с регенерацией поглотителя. При этом адсорбцию проводят при низких температурах, а регенерацию поглотителей – при повышении температуры путем продувки через адсорбент инертных газов или водяного пара. На практике адсорбционные процессы применяют при небольшом содержании примесей в газовой смеси.

Каталитические методы основаны на превращении вредных примесей под действием катализаторов в инертные вещества или в соединения, которые могут быть легко удалены из газовой смеси абсорбционными или адсорбционными методами. Каталитические методы, как и адсорбционные, применяют при небольшом содержании примесей в газовой смеси.

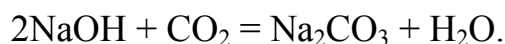
Криогенные методы основаны на охлаждении газовой смеси до очень низких температур, при которых вредные примеси конденсируются и отделяются от газовой смеси в жидком состоянии. При очистке конвертированного газа от оксидов углерода наибольшее применение получили абсорбционные и каталитические методы. Для глубокой очистки газов от всех примесей применяются также и криогенные методы.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Содержание диоксида углерода в конвертированном газе в зависимости от метода конверсии и вида окислителя может колебаться в широких интервалах – от 15 до 30%. Поэтому основными методами очистки газов от CO_2 являются абсорбционные. В качестве поглотителей используется вода, водные растворы щелочей, аминоспиртов, карбонатов щелочных металлов и органические растворители.

В первых схемах синтеза аммиака очистку конвертированного газа от CO_2 осуществляли в две стадии. На первой стадии в качестве поглотителя использовалась вода, а на второй – водные рас-

творы щелочей. Этот метод основан на том, что растворимость CO_2 в воде на два порядка выше, чем других газов, входящих в состав смеси, что позволяет селективно извлечь CO_2 из газовой смеси. Так, при температуре 25°C и при атмосферном давлении растворимость CO_2 в воде составляет $0,759 \text{ м}^3/\text{м}^3$ воды, растворимость водорода и азота – $0,017$ и $0,014 \text{ м}^3/\text{м}^3$ воды. При повышении давления растворимость CO_2 в воде существенно возрастает. Поэтому процесс абсорбции проводили при давлениях $1,5\text{--}3,0 \text{ МПа}$ при обычной температуре, а десорбцию CO_2 осуществляли при снижении давления до атмосферного в градирнях. Однако равновесное давление CO_2 над его водными растворами весьма велико, поэтому достичь глубокой очистки газа только водой невозможно. Остаточное содержание CO_2 в газах после абсорбции составляло $0,5\text{--}1,5\%$. Поэтому окончательная очистка газов от CO_2 осуществлялась путем поглощения водными растворами щелочей по реакции



Данная реакция необратима, и регенерировать щелочь невозможно, что существенно удорожает процесс очистки. В современных схемах синтеза аммиака этот метод очистки не применяется.

При разработке крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака для очистки конвертированного газа от CO_2 предпочтение было отдано хемосорбционным методам. В качестве поглотителей наибольшее применение получили водные растворы аминоспиртов и карбонатов щелочных металлов.

Очистка газов от диоксида углерода водными растворами аминоспиртов

В промышленных условиях из всех аминоспиртов в качестве поглотителей наибольшее применение получили этаноламины: моноэтаноламин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (МЭА), диэтаноламин $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (ДЭА), триэтаноламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (ТЭА). Этанол амины представляют собой органические основания, получаемые при взаимодействии этиленоксида с аммиаком. Они смешиваются с водой в любых соотношениях, поэтому для очистки от CO_2 используются водные растворы этаноламинов.

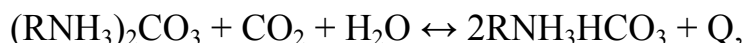
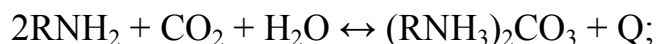
Свойства этаноламинов представлены в табл. 11.

Таблица 11

Основные физико-химические свойства этаноламинов

| Показатель | Вид этаноламина | | |
|-------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | Моноэтаноламин | Диэтаноламин | Триэтаноламин |
| Молекулярная масса | 61,08 | 105,14 | 149,19 |
| Внешний вид | Бесцветная жидкость | Бесцветная жидкость | Бесцветные кристаллы |
| Температура кипения, °С | 171 | 271 | Разлагается |
| Растворимость в воде | Не ограничена | Не ограничена | Не ограничена |
| рН водного раствора | 12,1 | 10,4 | 7,8 |

Представленные данные показывают, что наибольшей основностью обладают водные растворы моноэтаноламина, поэтому именно эти растворы получили наибольшее применение в промышленности. Механизм поглощения CO_2 растворами моноэтаноламина описывается следующими реакциями:



где R – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

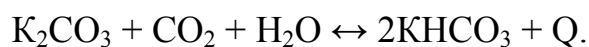
Одновременно происходит поглощение и других кислых газов – сероводорода, сернистого газа. Обе эти реакции обратимы и экзотермичны, причем карбонаты этаноламина легко разлагаются при нагревании с выделением CO_2 , что позволяет осуществлять процесс очистки в циклическом режиме с регенерацией поглотителя. В качестве поглотителей в промышленных условиях используются водные растворы моноэтаноламина с концентрацией 15–20%. Процесс абсорбции проводят при температуре 35–50°С и давлении около 3 МПа в насадочных или тарельчатых колоннах. Предельная абсорбционная емкость моноэтаноламина составляет 1 моль CO_2 на 1 моль этаноламина, при этом степень карбонизации равна единице. В практических условиях степень карбонизации всегда меньше единицы и составляет 0,65–0,75. Остаточное содержание CO_2 в конвертированном газе после абсорбции составляет 0,002–0,010%.

Процесс регенерации раствора проводят при снижении давления до 0,15–0,25 МПа и при нагревании до температуры кипения, которая составляет 125–135°С.

Регенерированный поглотительный раствор охлаждают до 35–50°C, сжимают до давления ~3 МПа и возвращают в цикл. Получаемый диоксид углерода выбрасывают в атмосферу или используют в качестве исходного сырья для синтеза карбамида.

Очистка газов от диоксида углерода водными растворами карбонатов щелочных металлов

Наряду с моноэтаноламиновой очисткой в промышленности широкое применение получила очистка конвертированного газа от CO₂ водными растворами карбоната калия по реакции



Использование соды для этих целей нецелесообразно, так как растворимость карбонатов натрия в воде намного ниже, чем карбонатов калия.

Реакция взаимодействия диоксида углерода с карбонатом калия является обратимой, экзотермической, протекающей с уменьшением объема. Поэтому процесс абсорбции необходимо вести при пониженных температурах и при повышенных давлениях, а процесс регенерации – при низких давлениях и при повышенных температурах.

Однако при низких температурах растворимость карбонатов калия в воде невелика и скорость абсорбции также незначительна. Поэтому для интенсификации процесса абсорбцию ведут горячими растворами поташа при температурах 65–100°C и давлении ~3 МПа, а регенерацию абсорбента – при снижении давления до атмосферного и нагревании раствора до 100–120°C. В качестве поглотительного раствора используют раствор поташа с концентрацией 25–30%, активированный диэтаноламином. Концентрация активатора в поглотительном растворе должна быть не менее 2%. Для предотвращения коррозии оборудования в состав поглотительного раствора вводят 0,5% V₂O₅, являющегося ингибитором коррозии. Процессы абсорбции и регенерации осуществляют в насадочных или тарельчатых колоннах. Остаточная концентрация CO₂ в очищенном газе составляет 0,05–0,10%.

Сравнение моноэтаноламиновой и карбонатной очистки показывает, что предпочтение следует отдать первому методу, так как растворы этаноламина обеспечивают более высокую степень

очистки и обладают более высокой абсорбционной емкостью, что позволяет уменьшить объем циркулирующего поглотительного раствора. Однако удельные затраты тепла на регенерацию поглотительного раствора при использовании моноэтаноламиновой очистки выше, чем при карбонатной.

Для снижения затрат тепла на регенерацию поглотительных растворов процесс очистки осуществляют по многопоточным схемам. Один из вариантов такой схемы представлен на рис. 17.

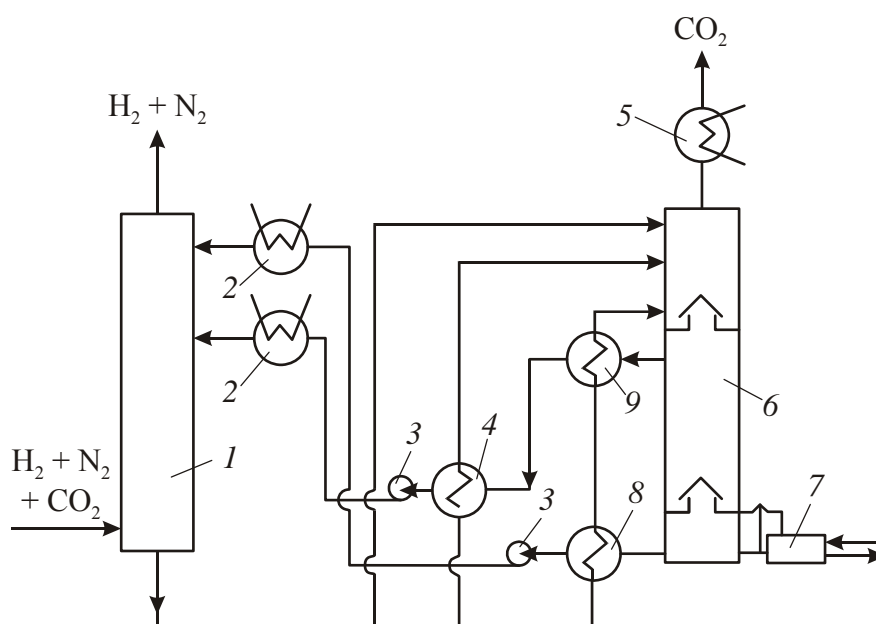


Рис. 17. Схема процесса очистки от диоксида углерода:

1 – абсорбер; 2 – холодильники; 3 – насосы;
4, 8 – теплообменники; 5 – конденсатор; 6 – регенератор;
7 – кипятильник; 9 – испаритель

Конвертированный газ ($205\,000\text{ м}^3/\text{ч}$), содержащий 16–18% CO_2 , подается в нижнюю часть абсорбера 1. Абсорбер разделен на две секции – нижнюю и верхнюю. Газ проходит сначала нижнюю секцию, в которой осуществляется грубая очистка (до содержания 1–2% CO_2), а затем верхнюю, после чего остаточное содержание CO_2 составляет не более 0,03% об. В верхней части аппарата очищенный конвертированный газ проходит колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, и сепарирующее устройство.

Для уменьшения брызгоуноса в схеме предусмотрен брызгоотделитель-сепаратор (на схеме не показан). Очищенный газ поступает на метанирование.

Верхняя секция абсорбера орошается глубокорегенерированным раствором, здесь он насыщается диоксидом углерода (от 10–20 до 65 г/л), смешивается с груборегенерированным раствором, идущим из регенератора.

Насыщенный раствор с содержанием CO_2 80–100 г/л и температурой не более 60°C в количестве 1100–1150 $\text{м}^3/\text{ч}$ выходит из нижней секции абсорбера и делится на три потока.

Первый поток – холодный байпас (около 10% до 100 $\text{м}^3/\text{ч}$) направляется непосредственно на верх регенератора 6. Второй поток (475–540 $\text{м}^3/\text{ч}$, ~45%) проходит трубное пространство теплообменника 4, где нагревается до $95\text{--}100^\circ\text{C}$ за счет тепла груборегенерированного раствора, дросселируется и поступает в регенератор. Третий поток (475–540 $\text{м}^3/\text{ч}$, ~45%) проходит трубное пространство теплообменника 8, нагревается до $110\text{--}115^\circ\text{C}$ за счет тепла глубокорегенерированного раствора, дросселируется и поступает в трубное пространство испарителя 9, где за счет тепла груборегенерированного раствора происходят нагрев и частичная десорбция CO_2 и паров воды. После испарителей насыщенный раствор поступает в регенератор.

Регенератор разделен на две секции. В верхней секции происходит регенерация (десорбция) насыщенного раствора до содержания CO_2 не более 50 г/л за счет тепла парогазовой смеси, поступающей из нижней секции регенератора. Затем раствор делится на два потока. Первый поток – груборегенерированный раствор (500–600 $\text{м}^3/\text{ч}$) с температурой $115\text{--}120^\circ\text{C}$ поступает в межтрубное пространство испарителя 9, где охлаждается до $110\text{--}115^\circ\text{C}$ насыщенным раствором, и, пройдя теплообменники и воздушный холодильник 2, поступает на орошение нижней секции абсорбера. Другой поток груборегенерированного раствора поступает в нижнюю часть регенератора для более тонкой регенерации. Окончательная десорбция происходит при кипячении его в выносных кипятильниках 7 до остаточного содержания CO_2 в растворе 10–12 г/л. Глубокорегенерированный раствор из куба регенератора с температурой $125\text{--}130^\circ\text{C}$ поступает в теплообменники 8, охлаждается в воздушном холодильнике 2 и затем с температурой около 70°C поступает на орошение верхней части абсорбера.

Если тепла для регенерации раствора оказывается недостаточно, его количество может быть увеличено за счет использования дополнительных газовых и паровых кипятильников.

Газы десорбции – диоксид углерода с небольшим содержанием H_2 , CO , CH_4 и N_2 подаются в цех переработки или выбрасываются в атмосферу. Содержание горючих в газах десорбции не должно превышать 2% об. Парогазовая смесь охлаждается в воздушном холодильнике, а затем поступает в сборник флегмы (на схеме не показан), в котором происходит отделение газа от конденсата – флегмы, возвращаемой в цикл для поддержания баланса воды в системе.

С целью очистки МЭА-раствора, постоянно находящегося в цикле, от продуктов разложения, осмоления и окисления моноэтаноламина, вызывающих коррозию и эрозию аппаратуры и способствующих увеличению его вспениваемости, предусмотрена разгонка части циркулирующего раствора в кипятильнике 7 под давлением на 0,01–0,02 МПа выше, чем в регенераторе.

Разгонку осуществляют в две стадии (полунепрерывный процесс). На разгонку в межтрубное пространство кипятильника 7 из глухой тарелки нижней секции регенератора 6 поступает 5–10 м³/ч МЭА-раствора, туда же предварительно закачивают 1,0–1,5 м³ 42%-го раствора щелочи для нейтрализации кислых продуктов разложения моноэтаноламина. Раствор щелочи готовят в баке-растворителе каустика и подают в смолыделитель насосом. В трубки смолыделителя поступает греющий пар. Раствор кипит при температуре от 120 до 145°C. Пары МЭА и воды из смолыделителя поступают в куб регенератора. При увеличении температуры раствора в смолыделителе до 143–145°C и содержании смолистых веществ в нижней части аппарата до 280–400 г/л, прекращают подачу раствора в аппарат разгонки и переходят ко второй стадии – отгонке МЭА с водяным паром. Этот процесс проводят до содержания МЭА в парах не более 0,5%, в кубовом остатке – 15–20% мас. В ходе упарки контролируют уровень раствора в аппарате и наличие смолистых веществ в парогазовой смеси. Оптимальный расход пара, подаваемого в трубное пространство, составляет обычно 3 т/ч. По окончании выпаривания кубовый остаток сливают, аппарат промывают и снова включают в работу. Продолжительность первой стадии разгонки зависит от скорости накопления смол в смолыделителе и составляет 10–20 сут. Продолжительность второй стадии составляет обычно одни сутки.

Основными аппаратами в этой схеме являются абсорбер и регенератор. Абсорбер представляет собой двухсекционную тарельчатую колонну высотой 34 м. Диаметр верхней секции составляет 3,8 м,

нижней – 4 м. В верхней секции располагается шесть ситчатых тарелок, в нижней – 9. Объем поглотительного раствора – 1100–1150 м³/ч. Температура раствора на входе 36°C, на выходе – 52°C. Концентрация CO₂ в газе на входе 17–18%, на выходе – менее 0,03%, степень карбонизации МЭА – 0,73.

Регенератор представляет собой тарельчатую колонну диаметром 4,2 м, высотой – 41,8 м, разделенную на две секции. В верхней секции располагается 15 ситчатых тарелок, в нижней – 11.

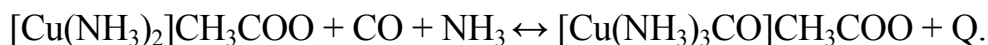
Общим недостатком моноэтаноламиновой и карбонатной очистки являются большие затраты тепла на регенерацию поглотительных растворов, так как для регенерации их необходимо нагревать до температуры 120–130°C. Для снижения энергетических затрат в современных схемах используются поглотители, имеющие более низкую температуру регенерации. К числу этих поглотителей относятся водные растворы метилдиэтаноламина CH₃N(CH₂CH₂OH)₂ и органические растворители – метанол, пропиленкарбонат, N-метилпирролидон, трибутилфосфат и др. Поглощение CO₂ органическими растворителями осуществляется за счет физической абсорбции, поэтому регенерация поглотительных растворов осуществляется при более низких температурах, а в ряде случаев только за счет снижения давления.

ОЧИСТКА КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

После очистки конвертированный газ содержит 0,01–0,05% CO₂ и 0,3–0,5% CO, так как оксид углерода при абсорбционной очистке практически не поглощается. В то же время допустимое содержание кислородсодержащих соединений в газе, идущем на синтез аммиака, не должно превышать 0,001–0,002%. Поэтому обязательной стадией получения азотоводородной смеси для синтеза аммиака является глубокая очистка от CO и других кислородсодержащих соединений.

Известно несколько методов очистки конвертированного газа от CO – *абсорбционный* и *каталитический*. Абсорбционный метод основан на селективном поглощении CO водными растворами медноаммиачных солей. Практически в качестве поглотительных растворов используют аммиачные растворы уксусно-кислой одновалентной меди. В этих растворах образуется устойчивый ком-

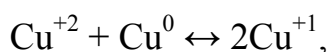
плекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{CH}_3\text{COO}$, который способен поглощать оксид углерода (II) по реакции



Эта реакция экзотермична и обратима, поэтому процесс абсорбции проводят при температуре 5–20°C и давлении 12–30 МПа. В этих условиях остаточное содержание СО в очищенном газе не превышает 5 см³/м³ газа.

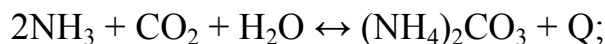
Поглотительный раствор содержит, г/л: $\text{Cu}_{\text{общ}}$ – 145–160; Cu^{+2} – 18–26; NH_3 – 160–170; CH_3COOH – 150–160. Поглотительной способностью обладают только соли одновалентной меди, однако в их состав обязательно входят и соли двухвалентной меди. Их содержание должно составлять около 10% от $\text{Cu}_{\text{общ}}$.

Роль двухвалентной меди сводится к тому, чтобы предотвратить восстановление одновалентной меди до металлической меди, что приведет к забиванию аппаратов и трубопроводов. В присутствии двухвалентной меди протекает реакция



поэтому выделение металлической меди не происходит.

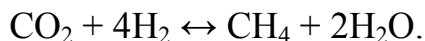
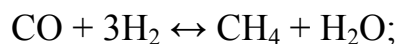
Поглотительный раствор содержит в своем составе аммиак, поэтому одновременно с очисткой от СО идет и тонкая очистка от CO_2 по реакциям:



Регенерация поглотительного раствора осуществляется при нагревании до 70–80°C и снижении давления до 0,12–0,15 МПа.

Этот способ довольно сложен в аппаратурном оформлении и требует больших энергетических затрат, поэтому он применяется при содержании СО в конвертированном газе более 1%.

В современных схемах конверсия оксида углерода осуществляется на низкотемпературных цинкохроммедных катализаторах при температурах 200–250°C, поэтому содержание СО в конвертированном газе составляет 0,1–0,5%. В этих условиях применение абсорбционного метода становится неэкономичным. В связи с этим основным способом очистки конвертированного газа от СО является каталитический, основанный на каталитическом гидрировании оксидов углерода по реакциям:



В результате этих реакций каталитические яды превращаются в инертные вещества, которые не отравляют катализатор синтеза аммиака. Обе эти реакции обратимы и экзотермичны, поэтому их проводят при температурах 350–380°C и давлениях 2,5–3 МПа на алюмоникелевых и алюмохромникелевых катализаторах. Алюмохромникелевые катализаторы содержат 32–40% NiO и 10–20% Cr₂O₃. В качестве носителя используется Al₂O₃. Катализатор формуется в виде таблеток размером 5×5 или 6×6 мм, которые сушат, прокаливают и восстанавливают водородом. Процесс каталитического гидрирования осуществляют в шахтных реакторах при объемной скорости 4000–5000 м³/(м³ · ч). В этих условиях достигается полное превращение оксидов углерода в метан и водяной пар. Выделение водяного пара из газовой смеси осуществляется путем его конденсации при охлаждении. Очищенный газ компримируют и направляют на синтез аммиака.

ГЛАВА 5. СИНТЕЗ АММИАКА

Аммиак NH_3 при обычных условиях представляет собой газ с резким удушливым запахом и едким вкусом. Температура кипения аммиака под атмосферным давлением составляет $-33,35^\circ\text{C}$, температура плавления $-77,2^\circ\text{C}$. Аммиак является весьма реакционноспособным веществом. Он хорошо растворяется в воде. При температуре 25°C и атмосферном давлении в 1 л воды растворяется 750 л газообразного аммиака, который легко вступает во взаимодействие с минеральными кислотами с образованием аммонийных солей, используемых в качестве минеральных удобрений. В присутствии катализаторов аммиак окисляется кислородом с образованием оксидов азота, которые применяются для производства азотной кислоты. Таким образом, аммиак является исходным веществом для производства всех соединений азота. С учетом огромной потребности народного хозяйства в соединениях азота мировые масштабы производства аммиака измеряются сотнями миллионов тонн в год и непрерывно растут, поэтому совершенствование технологии синтеза аммиака является важнейшей народнохозяйственной проблемой. Со времени строительства первой промышленной установки синтеза аммиака прошло менее ста лет. За этот период в развитии технологии синтеза аммиака достигнут огромный прогресс. Первые промышленные установки имели единичную мощность 10–20 т/сут. Мощность современных агрегатов синтеза аммиака составляет 1500–2000 т/сут. Давление синтеза в современных агрегатах снижено с 25–35 МПа до 8–10 МПа. Все это стало возможным благодаря глубокому изучению теоретических основ процесса синтеза, созданию новых катализаторов, разработке новых конструкций аппаратов. Без глубокого понимания физико-химических основ процесса синтеза решить эти проблемы было бы невозможно. Поэтому для определения оптимальных технологических параметров синтеза аммиака необходимо знать равновесие реакции синтеза, виды катализаторов и кинетику процесса.

РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АММИАКА

Процесс синтеза аммиака описывается следующим уравнением:



Реакция синтеза аммиака является обратимой экзотермической. Она происходит с уменьшением числа газовых молей, поэтому для смещения равновесия вправо реакцию необходимо осуществлять при низких температурах и при высоких давлениях. Для определения количественного влияния температуры и давления на равновесную степень превращения и состав равновесной газовой смеси необходимо знать константу равновесия реакции

$$K_p = \frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}.$$

Для расчета равновесной степени превращения зададимся следующими данными: состав исходной газовой смеси – чистые азот и водород; соотношение $N_2 : H_2$ составляет 1 : 3; концентрация, % об: азота – 25, водорода – 75. Концентрацию компонентов в равновесной газовой смеси в процентах обозначим через C_{NH_3} , C_{N_2} , C_{H_2} . Расчет будем вести на единицу объема газовой смеси. Суммарную концентрацию веществ примем за 100%. Тогда парциальные давления компонентов составят:

$$P_{N_2} = \frac{C_{N_2}}{100} P_{\text{общ}}; P_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{100} P_{\text{общ}}; P_{NH_3} = \frac{C_{NH_3}}{100} P_{\text{общ}}.$$

Константу равновесия реакции можно записать в следующем виде:

$$K_p = \frac{C_{N_2} C_{H_2}^3 P^2}{C_{NH_3}^2 \cdot 10^4}.$$

Для определения равновесных концентраций компонентов в газовой смеси воспользуемся дополнительными уравнениями:

$$C_{N_2} + C_{H_2} + C_{NH_3} = 100\%;$$

$$C_{N_2} + C_{H_2} = 100 - C_{NH_3};$$

$$\frac{C_{H_2}}{C_{N_2}} = \frac{3}{1}.$$

Выразим концентрацию всех компонентов через C_{NH_3} . Получим:

$$C_{N_2} = \frac{1}{4}(100 - C_{NH_3});$$

$$C_{H_2} = \frac{3}{4}(100 - C_{NH_3}).$$

Подставив эти выражения в формулу для константы равновесия, получим:

$$K_p = \frac{\frac{1}{4}(100 - C_{NH_3}) \left[\frac{3}{4}(100 - C_{NH_3}) \right]^3 P^2}{C_{NH_3}^2 \cdot 10^4}$$

или

$$K_p C_{NH_3}^2 \cdot 10^4 = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{4} \right)^3 (100 - C_{NH_3})^4 P^2.$$

Для упрощения решения этого уравнения извлечем корень квадратный из обеих частей. Получим:

$$\sqrt{K_p} C_{NH_3} \cdot 10^2 = \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{3}{4} \right)^3} (100 - C_{NH_3})^2 P.$$

После упрощения этого уравнения получим квадратное уравнение с одним неизвестным:

$$C_{NH_3}^2 - 200 C_{NH_3} - \frac{308 \sqrt{K_p}}{P} C_{NH_3} + 10^4 = 0.$$

Для решения этого уравнения относительно C_{NH_3} необходимо знать величину $\sqrt{K_p}$. Как известно, константа равновесия химических реакций зависит только от температуры, однако, поскольку синтез аммиака осуществляется при очень высоких давлениях, константа равновесия зависит также и от давления. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,864 \cdot 10^{-7} T^2 + I.$$

Коэффициенты β и I зависят от давления. Эта зависимость выражается цифрами, представленными в табл. 12.

Таблица 12

Зависимость коэффициентов β и I от давления

| Давление, МПа | β | I |
|---------------|------------------------|--------|
| 1 | 0 | -1,993 |
| 10 | $1,256 \cdot 10^{-4}$ | -2,113 |
| 30 | $1,256 \cdot 10^{-4}$ | -2,206 |
| 60 | $1,0856 \cdot 10^{-3}$ | -3,059 |
| 100 | $2,6833 \cdot 10^{-3}$ | -4,273 |

Пользуясь приведенными данными, можно рассчитать константу равновесия реакции при любых значениях температуры и давления, а зная константу равновесия, легко определить равновесную концентрацию аммиака в газовой смеси в зависимости от температуры и давления. Результаты расчетов представлены в табл. 13.

Таблица 13

Зависимость равновесной концентрации аммиака в газовой смеси от температуры и давления

| Температура, °С | Равновесная концентрация NH_3 при давлении, МПа | | | | | |
|-----------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,1 | 1,0 | 10,0 | 30 | 60 | 100 |
| 200 | 8,6 | 50,66 | 81,54 | 89,94 | 95,37 | 98,26 |
| 300 | 2,18 | 14,73 | 52,04 | 70,96 | 84,21 | 92,55 |
| 400 | 0,415 | 3,85 | 25,12 | 47,0 | 65,2 | 79,82 |
| 500 | 0,124 | 1,21 | 10,61 | 26,44 | 42,15 | 57,47 |
| 600 | 0,049 | 0,49 | 4,52 | 13,77 | 23,1 | 31,43 |
| 700 | 0,022 | 0,23 | 2,18 | 7,28 | 12,6 | 15,87 |

Представленные данные показывают, что для достижения высокой степени превращения азотоводородной смеси в аммиак процесс синтеза необходимо вести при температуре 200°С и давлении ~100 МПа. Однако и в этих условиях полного превращения азота и водорода в аммиак не происходит. В практических условиях осуществить синтез аммиака без катализаторов невозможно. Промышленные катализаторы имеют температуру зажигания около 400°С, а рабочий интервал температур составляет 450–550°С.

Из экономических соображений синтез аммиака осуществляют при давлениях 25–35 МПа.

В этих условиях максимальная концентрация аммиака в прореагировавшей азотоводородной смеси не превышает 25%, а реальная

концентрация будет существенно ниже, так как в промышленных условиях состояние равновесия не достигается. Отсюда следует вывод, что процесс синтеза аммиака необходимо осуществлять по циркуляционной схеме, сущность которой состоит в том, что аммиак, образовавшийся в результате синтеза, выделяют из газовой смеси путем конденсации при охлаждении, а непрореагировавшие азот и водород смешивают со свежей азотоводородной смесью и возвращают в цикл синтеза.

В реальной азотоводородной смеси, получаемой при конверсии природного газа, наряду с азотом и водородом присутствуют инертные газы – метан и аргон. Их суммарная концентрация составляет 1,0–1,5%. Метан и аргон не являются каталитическими ядами и не участвуют в реакциях, поэтому по мере циркуляции азотоводородной смеси их концентрация в циркуляционном газе возрастает. Это приводит к снижению парциального давления азота и водорода и к уменьшению выхода аммиака.

Влияние инертных газов на равновесную концентрацию аммиака в газовой смеси иллюстрируется данными, которые представлены в табл. 14.

Как и следовало ожидать, в присутствии инертных газов равновесная концентрация аммиака снижается, поэтому при расчете равновесия необходимо учитывать не общее, а эффективное давление:

$$P_{\text{эф}} = P_{\text{общ}} (1 - i)^2,$$

где i – содержание инертных газов в долях единицы.

Таблица 14

Влияние инертных газов на равновесную концентрацию аммиака при давлении, равном 30 МПа

| Содержание инертных газов, % об. | Равновесная концентрация NH_3 при температурах | | |
|----------------------------------|---|-------|-------|
| | 400°C | 500°C | 600°C |
| 0 | 47,0 | 26,44 | 13,77 |
| 5 | 42,5 | 24,00 | 12,50 |
| 10 | 38,5 | 21,60 | 11,30 |
| 20 | 31,4 | 17,70 | 9,20 |

Во избежание снижения концентрации аммиака в азотоводородной смеси необходимо выводить инертные газы из цикла синтеза. Вывод инертных газов осуществляется двумя метода-

ми – с продувочными газами и за счет растворения инертных в аммиаке. Под продувочными газами понимают часть циркуляционного газа, выводимого из цикла синтеза. Количество инертных, поступающих со свежей азотоводородной смесью для поддержания их концентрации в циркуляционном газе на постоянном уровне, должно быть равно количеству инертных, выводимых с продувочными газами и за счет растворения в жидком аммиаке, т. е.

$$V_{\text{св}} i_{\text{св}} = V_{\text{пр}} i_{\text{ц}} + i_{\text{р}},$$

где $V_{\text{св}}$ – объем свежей азотоводородной смеси, поступающей в цикл синтеза, м^3 ; $i_{\text{св}}$ – концентрация инертных в свежей смеси, доли единицы; $V_{\text{пр}}$ – объем продувочных газов, м^3 ; $i_{\text{ц}}$ – концентрация инертных в циркуляционном газе, дол. ед.; $i_{\text{р}}$ – объем инертных, растворившихся в жидком аммиаке, м^3 .

Растворимость газов в жидком аммиаке при давлении 25–30 МПа характеризуется данными, представленными в табл. 15.

Таблица 15

Растворимость газов в жидком аммиаке

| Температура, °C | Растворимость, $\text{м}^3/\text{т NH}_3$ | | | |
|-----------------|---|--------------|---------------|-------|
| | H_2 | N_2 | CH_4 | Ar |
| –15 | 9,30 | 2,03 | 1,190 | 1,690 |
| –5 | 10,27 | 2,84 | 1,487 | 2,199 |
| 10 | 12,23 | 4,70 | 1,218 | 2,160 |

Таким образом, объем продувочных газов можно рассчитать по уравнению

$$V_{\text{пр}} = \frac{V_{\text{св}} i_{\text{св}} - i_{\text{р}}}{i_{\text{ц}}}.$$

Для уменьшения потерь азотоводородной смеси с продувочными газами необходимо повышать концентрацию инертных в циркуляционном газе. Однако при этом уменьшается выход аммиака, поэтому в практических условиях концентрацию инертных в циркуляционном газе поддерживают на уровне 14–18%. В данных условиях концентрация аммиака на выходе из колонны синтеза зависит от давления и активности катализатора. В большинстве случаев она составляет 15–18%.

КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА

Как уже указывалось, осуществить синтез аммиака без катализаторов невозможно. Поэтому главной проблемой при разработке промышленной технологии синтеза аммиака являлось изыскание активных катализаторов. В результате многолетних исследований, выполненных немецкими учеными Ф. Габером, К. Бошем и Г. Ван-Оордтом, было установлено, что каталитическими свойствами по отношению к реакции синтеза аммиака обладают металлы VI–VIII групп Периодической системы Д. И. Менделеева – железо, марганец, молибден, вольфрам, уран, осмий, платина, рутений и др. Из всех этих веществ наиболее дешевым и в то же время достаточно активным катализатором является пористое железо, полученное восстановлением магнетита водородом при температуре 300–400°C. В результате восстановления образуется железо кристаллической структуры, присущей Fe_3O_4 , не содержащей атомов кислорода. В таких кристаллах находятся энергетически неуравновешенные атомы железа, обладающие высокой каталитической активностью. Однако в процессе синтеза аммиака при температурах 400–500°C происходит рост кристаллов железа, в результате чего уменьшаются число неуравновешенных атомов железа и поверхность катализатора, что приводит к снижению его активности. В состав катализатора для сохранения его активности вводят структурообразующие промоторы, например Al_2O_3 . Оксид алюминия имеет такую же кристаллическую структуру, как и магнетит, и поскольку водородом не восстанавливается, он обволакивает кристаллы железа тонкой оксидной пленкой и препятствует их росту. Оптимальное количество Al_2O_3 в сплаве с Fe_3O_4 составляет 2–4%. Дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 в сплаве нецелесообразно, так как он не участвует в реакции синтеза, но обладает повышенной адсорбционной способностью к молекулам аммиака и задерживает их на поверхности катализатора. В состав катализатора для облегчения десорбции аммиака с его поверхности вводят модифицирующие промоторы – оксиды калия и кальция. При этом соотношение между структурообразующими и модифицирующими промоторами $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ должно быть равно 1. Начиная с 1967 г. в СССР в практику синтеза аммиака был внедрен стандартный четырежды промотированный катализатор СА-1 следующего состава, %: FeO – 29–36; Fe_2O_3 – 54–68; Al_2O_3 – 3–4; K_2O – 0,5–1,0;

CaO – 2–3; SiO_2 – 0,7–1,3; SO_3 – не более 0,015; P_2O_5 – не более 0,02; NiO – не более 0,5.

Исходным сырьем для приготовления катализатора является металлическое катализаторное железо или концентрат, получаемый при обогащении железной руды Оленегорского месторождения, содержащий 99,4% Fe_3O_4 .

Технология приготовления катализатора заключается в следующем. Катализаторное железо плавят при температуре 1600°C в течение 1,5 ч. В процессе плавки в расплав вводят структурообразующие промоторы – чистые алюминий и кремний. Затем расплав сливают в тигель и подвергают окислению кислородом до Fe_3O_4 . В процессе окисления в расплав вводят модифицирующие промоторы – чистые CaO и K_2CO_3 . Затем окисленную массу охлаждают и подвергают дроблению. Дробленый катализатор рассеивают на гравитационных ситах на несколько фракций с размером частиц 3–5, 5–7, 7–10 и 10–15 мм. После этого дробленый катализатор загружают в колонну синтеза и подвергают восстановлению водородом или азотоводородной смесью. Для получения высокоактивного катализатора процесс восстановления проводят путем постепенного повышения температуры от 380 до 500°C . Процесс восстановления продолжается 5–7 сут. Это время теряется непроизводительно, так как синтез аммиака в данный период не происходит.

Поэтому наряду с окисленным катализатором СА-1 в Советском Союзе выпускался катализатор марки СА-1В (восстановленный). В данном случае восстановление катализатора осуществлялось на месте производства и в колонну синтеза загружался уже восстановленный катализатор, потери времени на его восстановление отсутствовали.

Температура зажигания железного катализатора составляет около 400°C , рабочий интервал температур 450 – 550°C . При температуре выше 550°C происходит спекание катализатора и он теряет активность. Столь высокие температуры синтеза обуславливают необходимость ведения процесса при высоком давлении – 30–35 МПа, что влечет за собой увеличение энергетических затрат на сжатие азотоводородной смеси и усложнение конструкции технологического оборудования.

В связи с этим важнейшей задачей развития азотной промышленности является разработка низкотемпературных катализаторов синтеза аммиака. Исследования в этом направлении проводятся во

многих странах мира. В СССР в конце 80-х – начале 90-х гг. XX в. ГИАП разработал несколько марок низкотемпературных катализаторов синтеза аммиака: СА-Н-I, СА-Н-II, СА-Н-III. В отличие от катализатора СА-I низкотемпературные катализаторы содержат уменьшенное количество промотирующих оксидов алюминия, калия и кальция и дополнительное количество других промоторов. В состав катализатора СА-Н-I в качестве промоторов дополнительно вводят оксиды магния и ванадия, в катализатор СА-Н-II – оксиды магния и кобальта, СА-Н-III – оксиды вольфрама и молибдена. Эти катализаторы имеют температуру зажигания 350°C и позволяют вести синтез аммиака в интервале температур 350–475°C, что позволяет осуществлять процесс синтеза при более низких давлениях.

Фирма «Haldor Topse» разработала низкотемпературный железный катализатор КМ-1, позволяющий осуществлять процесс синтеза аммиака при давлении 12–15 МПа, при этом концентрация аммиака на выходе из колонны синтеза составляет 15,5%.

Фирма «ICI Katalco» разработала катализатор на основе рутения, нанесенного на графит. Этот катализатор обеспечивает ведение процесса синтеза аммиака при давлении 8–10 МПа. Концентрация аммиака на выходе из колонны синтеза составляет около 19%.

Таким образом, применение низкотемпературных катализаторов позволяет существенно снизить давление синтеза, уменьшить энергетические затраты и снизить себестоимость продукции.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА

Как и любой гетерогеннокаталитический процесс, синтез аммиака состоит из нескольких стадий, включающих диффузию азота и водорода из объема газовой смеси к поверхности катализатора, активированную адсорбцию молекул азота на активных центрах катализатора с образованием нитридов железа Fe_xN , взаимодействие водорода с нитридами железа с образованием промежуточных комплексов Fe_xNH , Fe_xNH_2 , Fe_xNH_3 , десорбцию аммиака с поверхности катализатора и его диффузию в газовый объем.

Кинетика синтеза аммиака на железных катализаторах изучалась многими авторами. По общему признанию, лимитирующей стадией процесса является адсорбция молекул азота на поверхности катализатора. Исходя из этого, М. И. Темкин и

В. М. Пыжов предложили следующее уравнение для описания кинетики синтеза:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{d\tau} = K_1 P_{\text{N}_2} \left(\frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha},$$

где K_1 , K_2 – константы скорости прямой и обратной реакции; P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} – парциальные давления компонентов; α – коэффициент, характеризующий степень покрытия поверхности катализатора азотом, для железного катализатора величина α составляет 0,5.

Таким образом, в условиях, удаленных от состояния равновесия, кинетическое уравнение приобретает вид:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{d\tau} = K_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}}{P_{\text{NH}_3}}.$$

Отсюда следует, что максимальная скорость реакции синтеза в начальный момент соответствует соотношению $\text{H}_2 : \text{N}_2$, равному 1,5, что подтверждает гипотезу о лимитирующей стадии процесса. Зависимость константы скорости от температуры характеризуется следующими данными:

| | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| T, K | 700 | 720 | 750 | 770 | 800 |
| $K \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | 0,94 | 2,27 | 5,34 | 11,8 |

Величина энергии активации составляет 58,61 кДж/моль. Для расчета концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза предложено следующее уравнение:

$$\frac{K_1}{w_1 P^{0,5}} = -0,5(1+x)(1-x)^4 \ln \left[1 - \frac{x^2(1-x_p)^4}{x_p^2(1-x)^4} \right],$$

где K_1 – константа скорости прямой реакции; w_1 – объемная скорость газовой смеси на выходе из слоя катализатора; x – содержание аммиака на выходе из слоя катализатора, мол. дол.; x_p – равновесное содержание аммиака в газовой смеси, мол. дол.

Использование этого уравнения для практических расчетов затруднительно, поэтому для определения объема катализатора и расчета размеров колонны синтеза используют величину оптимальной объемной скорости.

Зависимость концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза от объемной скорости характеризуется данными, представленными в табл. 16 и на рис. 18.

Таблица 16

Зависимость концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза от объемной скорости и температуры

| Дав- ление, МПа | Объемная скорость $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ | Содержание NH_3 , % об., при различной температуре, °C | | | | | | |
|-----------------------|--|---|------|------|------|------|------|------|
| | | 400 | 425 | 450 | 475 | 500 | 525 | 550 |
| 30 | 15 000 | 21,3 | 23,8 | 24,6 | 23,6 | 22,1 | 19,3 | 16,2 |
| | 30 000 | 16,8 | 19,3 | 20,7 | 20,8 | 19,7 | 17,5 | 15,3 |
| | 60 000 | 12,7 | 15,0 | 16,7 | 17,3 | 17,1 | 15,7 | 13,9 |
| | 120 000 | 9,1 | 11,2 | 12,7 | 15,7 | 13,9 | 13,2 | 12,1 |

На рис. 18 представлена зависимость содержания аммиака от температуры при разных объемных скоростях ($P = 30$ МПа).

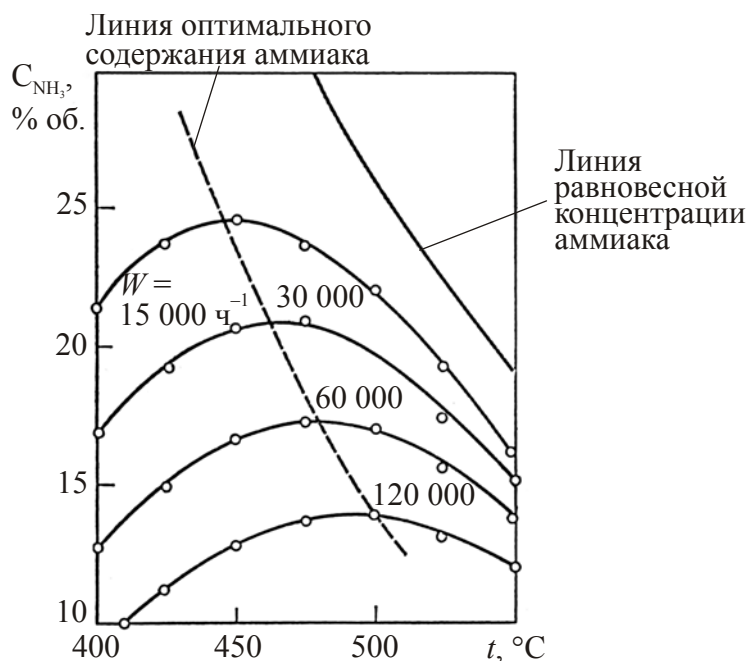


Рис. 18. Зависимость содержания аммиака от температуры при разных объемных скоростях

Проанализировав представленные данные, можно сделать вывод: при постоянной объемной скорости с увеличением температуры концентрация аммиака вначале возрастает, достигает макси-

мум, а затем снижается. Поэтому для каждой объемной скорости существует оптимальная температура, при которой концентрация аммиака в газовой смеси максимальна. С увеличением объемной скорости положение максимума смещается в область более высоких температур, следовательно, по высоте слоя катализатора оптимальная температура непостоянна. По мере протекания реакции она должна снижаться, вследствие чего для поддержания оптимального температурного режима процесс синтеза необходимо начинать при максимально высокой температуре, а затем температуру снижать по линии оптимальных температур. Такая зависимость характерна для всех обратимых экзотермических реакций.

Второй важный вывод, который следует из представленных данных, свидетельствуют о том, что снижение концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза происходит непропорционально увеличению объемной скорости. С увеличением объемной скорости в два раза концентрация аммиака снижается всего лишь на 20–25%. Это объясняется тем, что с увеличением объемной скорости система удаляется от состояния равновесия, в результате чего скорость суммарного процесса возрастает, а следовательно, возрастает и производительность катализатора.

Удельную производительность катализатора можно рассчитать по формуле

$$G = 0,771 \omega a_1 \sigma,$$

где G – удельная производительность катализатора, кг/(м³ · ч); ω – объемная скорость газовой смеси на входе в колонну синтеза, м³/(м³ · ч); a_1 – доля аммиака, образующегося в колонне синтеза; σ – уменьшение объема газовой смеси в результате синтеза.

$$a_1 = \frac{C_{\text{NH}_3 \text{ вых}} - C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}}{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}},$$

где $C_{\text{NH}_3 \text{ вых}}$ – содержание NH₃ на выходе из колонны синтеза; $C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}$ – содержание NH₃ на входе в колонну синтеза.

$$\sigma = \frac{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}}{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ вых}}}.$$

Таким образом, для увеличения производительности колонны синтеза процесс синтеза необходимо вести при максимально высоких

объемных скоростях. Однако с увеличением объемной скорости возрастает объем непрореагировавшей азотоводородной смеси, следовательно, растет циркуляционная нагрузка. Одновременно с этим увеличиваются затраты холода на конденсацию аммиака и снижается количество тепла, выделяющегося в колонне синтеза на единицу объема газовой смеси, поэтому в промышленных схемах синтеза аммиака существует оптимальная величина объемной скорости, которая зависит от давления. В системах среднего давления (25–35 МПа) оптимальная объемная скорость составляет $15\,000\text{--}30\,000\text{ ч}^{-1}$, в системах высокого давления (45–50 МПа) – $50\,000\text{--}60\,000\text{ ч}^{-1}$.

При таких объемных скоростях концентрация аммиака на выходе из колонны синтеза составляет 15–20%.

ВЫДЕЛЕНИЕ АММИАКА ИЗ ПРОРЕАГИРОВАВШЕЙ АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ

Реакция синтеза аммиака является обратимой, поэтому достичь полного превращения азота и водорода в аммиак за время их однократного прохождения через колонну синтеза невозможно. Степень превращения азота и водорода в аммиак в зависимости от давления синтеза составляет 20–40%, а концентрация аммиака в газовой смеси – 15–25%. В связи с этим в промышленных условиях синтез аммиака осуществляется по циркуляционной схеме, суть которой в том, что аммиак, образовавшийся в колонне синтеза, выделяют из газовой смеси, а непрореагировавшую азотоводородную смесь смешивают со свежим газом, сжимают в компрессоре до исходного давления и возвращают в цикл синтеза. Из циркулирующей азотоводородной смеси для максимально эффективного ее использования необходимо наиболее полно выделить аммиак перед тем, как вновь направить ее в колонну синтеза. Известно два метода выделения аммиака из азотоводородной смеси – абсорбция водой и конденсация аммиака при охлаждении. При абсорбции водой можно полностью выделить аммиак из газовой смеси, однако конечный продукт будет представлять собой водный раствор аммиака концентрацией 20–30%, который не находит широкого применения. Кроме того, при абсорбции водой циркуляционный газ насыщается водяным паром, являющимся каталитическим ядом, поэтому перед подачей в колонну синтеза он должен подвергаться

тщательной осушке. По этим причинам в современных схемах синтеза аммиака этот метод не применяется.

Основным методом выделения аммиака из прореагировавшей азотоводородной смеси является его конденсация при охлаждении. Температура кипения жидкого аммиака при атмосферном давлении составляет $-33,4^{\circ}\text{C}$. С повышением давления температура кипения повышается, что позволяет выделять аммиак при умеренном охлаждении. Количество аммиака, остающегося в газовой смеси при охлаждении, можно приближенно определить по давлению его насыщенных паров при определенной температуре, зная общее давление в системе.

Зависимость давления насыщенных паров над жидким аммиаком от температуры характеризуется следующими цифрами:

| | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| $T, \text{ K}$ | 313 | 303 | 293 | 283 | 273 | 263 | 253 |
| $P_{\text{NH}_3}, \text{ МПа}$ | 1,554 | 1,166 | 0,857 | 0,615 | 0,424 | 0,241 | 0,19 |

Остаточную концентрацию аммиака в газовой смеси при охлаждении можно рассчитать по уравнению

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{общ}}} 100\%.$$

Таким образом, при $P_{\text{общ}}$, равном 30 МПа, расчетная концентрация аммиака при охлаждении газовой смеси до 313 К составит 5,15%, при температуре 293 К – 2,8%, при 273 К – 1,4%.

Однако реальная концентрация аммиака в газовой смеси намного выше расчетной. Это связано с тем, что при высоких давлениях плотность газовой смеси очень велика, поэтому аммиак в охлажденной газовой смеси находится в виде мельчайших капелек тумана.

Содержание аммиака в газовой смеси после охлаждения рассчитывается по эмпирическому уравнению Ларсона и Блэка:

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T},$$

где P – общее давление в системе, МПа; T – температура конденсации, К.

Зависимость концентрации аммиака от температуры и давления при охлаждении характеризуется данными, представленными в табл. 17.

Допустимая концентрация аммиака в циркуляционной смеси составляет 3–4%. Для достижения такой концентрации в системах, работающих при давлениях 30 МПа, газовую смесь необходимо охладить до температуры 263–273 К.

Для достижения такой температуры процесс охлаждения проводят в две ступени – вначале в водяных или воздушных холодильниках до температуры ~313 К, а затем в аммиачных холодильниках до 268–273 К, т. е. используют системы с двухступенчатой конденсацией аммиака.

Таблица 17

**Зависимость концентрации аммиака
в газовой смеси от температуры и давления**

| Давление, МПа | C_{NH_3} при различной температуре, К | | |
|---------------|--|------|------|
| | 293 | 273 | 253 |
| 9,8 | 10,50 | 5,80 | 3,39 |
| 19,6 | 7,14 | 4,30 | 2,10 |
| 29,4 | 5,97 | 3,40 | 1,50 |
| 49,0 | 5,00 | 2,63 | 1,26 |
| 58,8 | 4,76 | 2,46 | 1,25 |

В системах высокого давления конденсацию аммиака осуществляют в одну ступень – путем охлаждения газовой смеси в водяных или воздушных холодильниках до температуры 310–313 К.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ СИНТЕЗА АММИАКА

Промышленные схемы синтеза аммиака отличаются друг от друга применяемым давлением и видом используемого катализатора. В зависимости от давления различают следующие схемы синтеза аммиака:

- низкого давления (10–15 МПа);
- среднего давления (25–35 МПа);
- высокого давления (45–100 МПа).

При использовании железного катализатора наибольшее применение получили схемы среднего давления, так как в схемах низкого давления выход аммиака очень мал, а схемы высокого давления требуют больших затрат энергии на сжатие смеси

и сложного конструктивного оформления применяемого оборудования.

При использовании новых низкотемпературных катализаторов все большее применение находят схемы низкого давления.

Развитие производства аммиака осуществлялось путем разработки новых активных катализаторов, совершенствования конструкции оборудования и увеличения единичной мощности агрегатов. В первых схемах единичная мощность агрегатов составляла 20–30 т/сут, в 50-х гг. XX в. были созданы агрегаты мощностью 200–300 т/сут, в 60-х гг. – 600 т/сут, а в 70-х гг. – 1360–1500 т/сут. К этому времени была разработана типовая технологическая схема синтеза аммиака, представленная на рис. 19.

Свежая азотоводородная смесь, сжатая во II ступени центробежного компрессора до давления $320 \cdot 10^5$ Па, после охлаждения в воздушном холодильнике поступает в нижнюю часть конденсационной колонны 8 для очистки от остаточных количеств H_2O и CO_2 . Очистку осуществляют барботажом газа через слой сконденсировавшегося жидкого аммиака.

Пройдя слой жидкого аммиака, свежая азотоводородная смесь насыщается аммиаком до 3–5% и смешивается с циркуляционным газом.

Смесь свежего и циркуляционного газов проходит по трубам теплообменника конденсационной колонны и направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника 4, где нагревается до температуры не выше $195^\circ C$ за счет тепла газа, выходящего из колонны синтеза. Из выносного теплообменника циркуляционный газ поступает в колонну синтеза 2, проходя снизу вверх по кольцевой щели между корпусом колонны и кожухом насадки, а затем в межтрубное пространство внутреннего теплообменника, размещенного сверху в горловине корпуса колонны.

В теплообменнике газ нагревается до $400\text{--}440^\circ C$ за счет тепла газа, выходящего из катализаторной коробки, последовательно проходит четыре слоя катализатора, на которых осуществляется синтез аммиака. Температурный режим перед каждой полкой поддерживают подачей холодного байпасного газа между полками, который отбирают из потока перед колонной с температурой до $190^\circ C$.

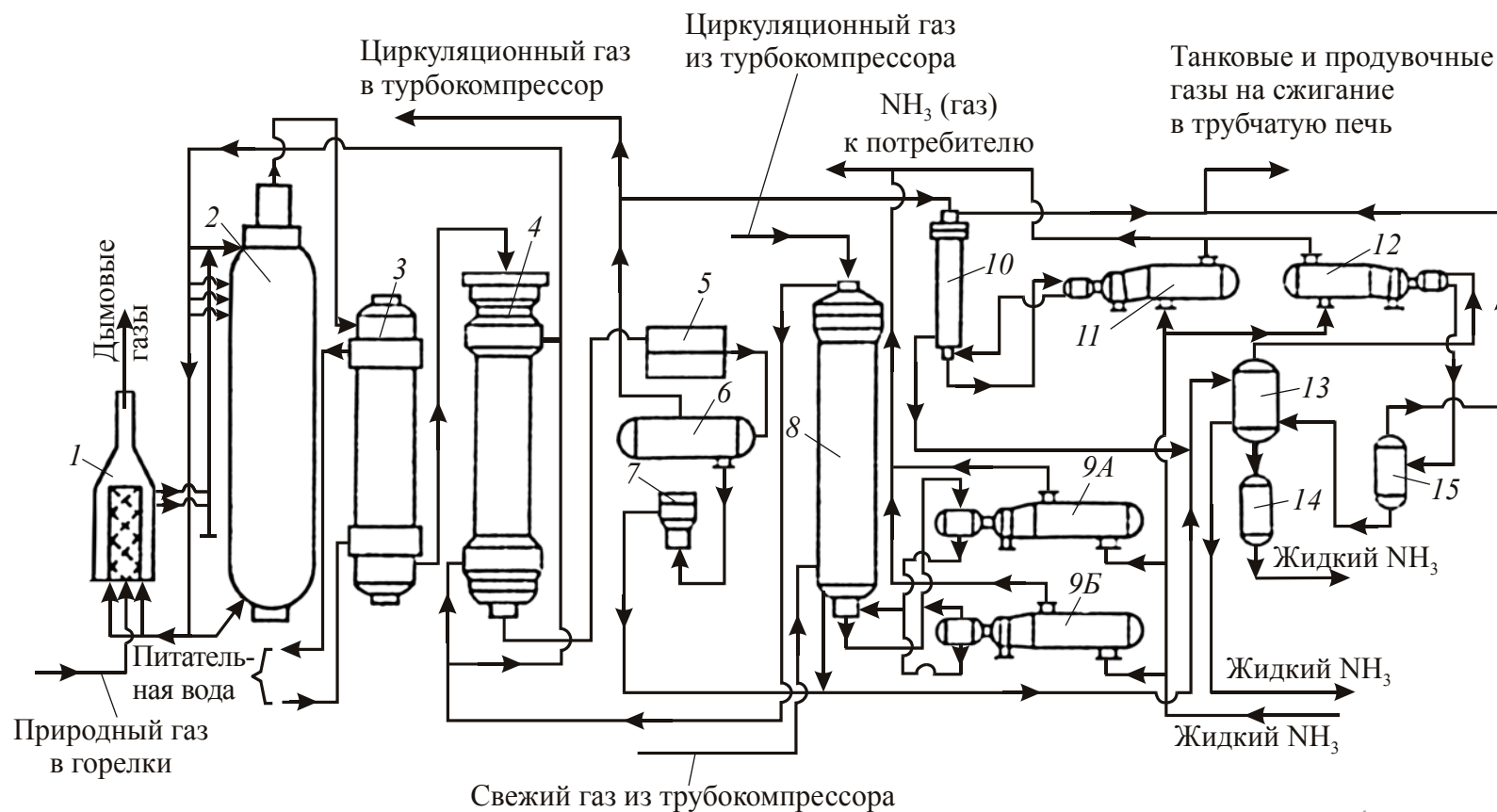


Рис. 19. Технологическая схема синтеза аммиака:

1 – подогреватель газа; 2 – колонна синтеза; 3 – подогреватель воды; 4 – выносной теплообменник; 5 – воздушный холодильник; 6 – сепаратор; 7 – магнитные фильтры; 8 – конденсационная колонна; 9А, 9Б – аммиачные холодильники; 10 – конденсационная колонна продувочных газов; 11, 12 – аммиачные холодильники на линиях продувочных и танковых газов; 13 – сборник жидкого аммиака; 14 – промежуточная емкость; 15 – сепаратор

Пройдя четвертый, нижний слой катализатора, азотоводородоаммиачная смесь с содержанием аммиака ~15% и температурой 500–515°C по центральной трубе поднимается вверх, входит в трубки внутреннего теплообменника, охлаждаясь до температуры 330°C, и выходит из колонны синтеза. Далее газовая смесь проходит трубное пространство подогревателя питательной воды 3, охлаждаясь до температуры 215°C. После прохождения трубного пространства выносного теплообменника 4, она охлаждается входящим циркуляционным газом до 65°C, затем до 40°C – в аппаратах воздушного охлаждения 5 (узел первичной конденсации), где из газа конденсируется часть аммиака. Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе 6, а газовая смесь, содержащая 10–12% NH_3 , поступает в азотоводородный компрессор, где сжимается еще раз до $320 \cdot 10^5$ Па.

Циркуляционный газ с температурой 50°C поступает в систему вторичной конденсации, состоящую из конденсационной колонны 8 и испарителей жидкого аммиака 9. Газ подается в конденсационную колонну сверху, проходит межтрубное пространство теплообменника, охлаждаясь до 18°C газом, идущим по трубкам. Далее газ поступает в испаритель жидкого аммиака, где, проходя по U-образным трубкам высокого давления, охлаждается до –5°C за счет кипения аммиака при температуре –10°C в межтрубном пространстве испарителя. Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя направляется в холодильную установку для сжижения аммиака и возврата в испарители.

Из трубного пространства испарителя смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, где происходит отделение жидкого аммиака от газа. Здесь же свежий газ смешивается с циркуляционным. Далее газовая смесь проходит корзину, заполненную полуфарфоровыми кольцами, где отделяется от капель жидкого аммиака, поднимается по трубкам теплообменника конденсационной колонны и направляется в выносной теплообменник, а затем – в колонну синтеза аммиака. Так циркуляционный цикл замыкается.

Жидкий аммиак после первичного сепаратора с температурой 40°C, пройдя магнитные фильтры 7, очищается от катализаторной пыли, дросселируется до давления $20 \cdot 10^5$ Па и поступает в сборник жидкого аммиака 13, куда также под давлением $20 \cdot 10^5$ Па

поступает аммиак из конденсационной колонны. За счет дросселирования жидкого аммиака с высокого давления до давления $20 \cdot 10^5$ Па происходит выделение растворенных в жидком аммиаке газов H_2 , N_2 , Ar , CH_4 . Эти газы, называемые танковыми, содержат около 16% NH_3 . Утилизация аммиака из танковых газов производится путем его конденсации в испарителе 12 на линии танковых газов при температуре от -20 до $-25^\circ C$.

Из испарителя танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступают в сепаратор 15, где жидкий аммиак отделяется и подается в сборник 13. Для поддержания в циркуляционном газе содержания инертных в пределах 14–18% производят постоянный отбор части газа после первичной конденсации. Количество продувочных газов зависит от содержания инертных примесей в свежем газе, давления в системе синтеза, активности катализатора и колеблется в пределах 3–8 тыс. m^3 . Аммиак из продувочных газов выделяется при температуре $(-25)–(-30)^\circ C$ в конденсационной колонне 10 и испарителе 11. Смесь танковых и продувочных газов после выделения аммиака используют как топливный газ, для чего она направляется на сжигание в блок риформинга метана.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ БЛОКА СИНТЕЗА АММИАКА

В состав блока синтеза аммиака входит реакционная аппаратура (колонна синтеза), теплообменники, предназначенные для охлаждения прореагировавшей азотоводородной смеси с целью конденсации аммиака и нагревания циркуляционного газа до температуры зажигания катализатора, и сепараторы, предназначенные для отделения жидкого аммиака от непрореагировавшей азотоводородной смеси.

Колонна синтеза аммиака. Наиболее сложным и ответственным аппаратом в блоке синтеза аммиака является колонна синтеза. Она работает в очень жестких условиях – высокие давления (25–35 МПа), высокие температуры ($450–550^\circ C$) и агрессивная среда (наличие водорода). При высоких температурах водород может диффундировать внутрь стали и вызывать ее обезуглероживание, что может привести к уменьшению прочности стали и разрушению корпуса. Для того чтобы избежать этих явлений, необходимо

защитить корпус колонны синтеза от воздействия высоких температур. С этой целью внутри корпуса концентрически к нему располагается насадка, изготовленная из высоколегированной стали. Внутри насадки располагается встроенный теплообменник, предназначенный для нагревания циркуляционного газа до температуры зажигания катализатора, и катализаторная корзина, в которую загружается катализатор. Для защиты корпуса колонны синтеза от воздействия высоких температур циркуляционный газ из выносного газового теплообменника, имеющий температуру $\sim 190\text{--}200^\circ\text{C}$, подается в колонну синтеза и движется по зазору между корпусом колонны синтеза и корпусом насадки к встроенному теплообменнику, где нагревается за счет тепла прореагировавшей смеси до температуры зажигания катализатора и подается на катализатор, где происходит реакция синтеза аммиака. Поэтому при разработке конструкции катализаторной корзины большое внимание уделяют обеспечению необходимого температурного режима в зоне катализатора. Оптимальная температура синтеза аммиака непостоянна и изменяется по мере протекания реакции. В начале процесса, когда концентрация аммиака в газовой смеси невелика, процесс выгоднее вести при высоких температурах, а по мере протекания реакции температуру необходимо снижать по линии оптимальных температур. Эту задачу можно решить только за счет отвода теплоты реакции синтеза путем охлаждения газовой смеси. В промышленных условиях отвод тепла из зоны катализа осуществляют по-разному, применяя различные конструкции насадок. Наибольшее применение в промышленности получили колонны с трубчатой или полочной насадкой. В колоннах с трубчатой насадкой катализатор загружают в один слой, а для отвода тепла в слое катализатора располагают теплоотводящие трубки, через них проходит холодный циркуляционный газ, который нагревается до температуры зажигания катализатора и подается на катализатор. В этом случае отвод тепла осуществляется непрерывно. В колоннах с полочной насадкой катализатор располагают на нескольких полках, а отвод тепла осуществляют дискретно путем охлаждения газовой смеси после каждого слоя катализатора.

В современных крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака наибольшее применение получили колонны с полочной насадкой. С целью большего приближения температурного режима к оптимальному используются колонны синтеза с четырьмя полками.

Охлаждение газовой смеси после каждого слоя катализатора осуществляется путем ввода холодного байпасного газа в количествах, необходимых для заданного снижения температуры. Конструкция четырехполочной колонны синтеза аксиального типа представлена на рис. 20.

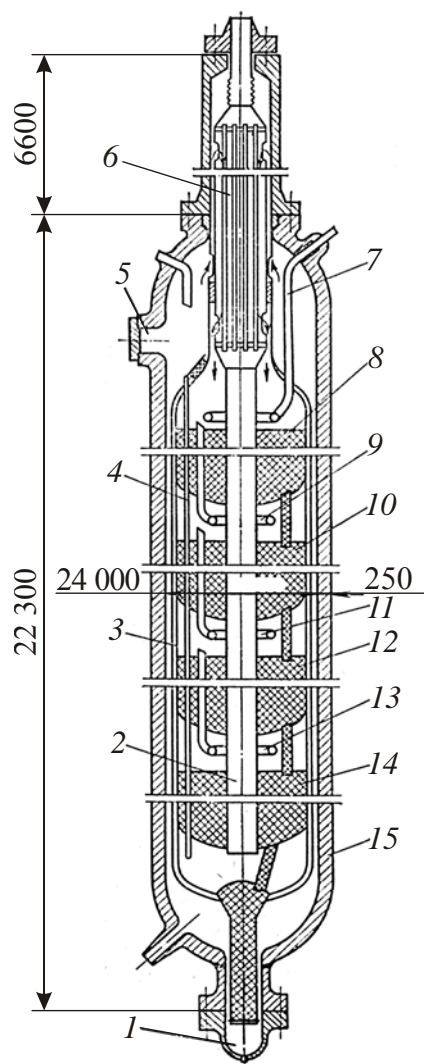


Рис. 20. Четырехполочная колонна синтеза аммиака:

- 1 – люк для выгрузки катализатора; 2 – центральная труба; 3 – корпус катализаторной коробки; 4 – термопарный чехол; 5 – загрузочный люк;
 6 – теплообменник; 7 – ввод байпасного газа на первую полку;
 8 – I катализаторный слой; 9 – ввод байпасного газа на вторую полку;
 10 – II катализаторный слой; 11 – ввод байпасного газа на третью полку;
 12 – III катализаторный слой; 13 – ввод байпасного газа на четвертую полку;
 14 – IV катализаторный слой; 15 – корпус колонны

Основной поток газа поступает в колонну снизу, проходит по кольцевой щели между корпусом колонны и кожухом насадки и поступает в межтрубное пространство теплообменника. Здесь синтез-газ нагревается теплом конвертированного газа, выходящего из катализаторной коробки, до 410–440°C и затем последовательно проходит четыре полки катализатора, между которыми подается холодный байпасный газ. Пройдя четвертый слой катализатора, азотоводородная смесь при 500–515°C поднимается по центральной трубе, проходит по трубкам теплообменника, охлаждаясь при этом до 320–350°C, и выходит из колонны. При пуске колонны катализатор разогревают при помощи выносного газового подогревателя. Техническая характеристика четырехполочной колонны синтеза аммиака агрегата мощностью 1360 т/сут приведена ниже:

- давление – 31,5 МПа;
- рабочая температура – 300–520°C;
- диаметр (внутренний) – 2400 мм;
- высота – 32 м;
- толщина стенки – 250 мм;
- объем катализатора по полкам I–IV соответственно – 7; 8,4; 12,8; 14,7 м³;
- параметры встроенного теплообменника:
 - а) диаметр поковки (внутренний) – 1000 мм;
 - б) высота – 6 м;
 - в) размер трубок – 12×1,5 мм;
 - г) число трубок – 1920.

Температурный режим работы колонны по полкам представлен на рис. 21. На этом же рисунке показана концентрация аммиака в газовой смеси на входе и выходе в каждом слое.

При загрузке катализатора в колонну синтеза необходимо решить противоречие, связанное с выбором размера зерен катализатора. Крупнозернистый катализатор при его применении не может быть полностью использован, так как внутренняя часть зерен катализатора практически не работает.

Применение мелкозернистого катализатора позволяет почти полностью использовать его активность, однако гидравлическое сопротивление слоя катализатора резко возрастает. Чтобы сгладить эти противоречия в крупнотоннажных агрегатах, проводят дифференцированную загрузку катализатора – на первый и второй

слои загружают катализатор с размером зерен 5–7 мм, на третий слой – катализатор с размером зерен 7–10 мм, а на четвертый – смесь с размером зерен 7–10 мм и 10–15 мм в разных объемах.

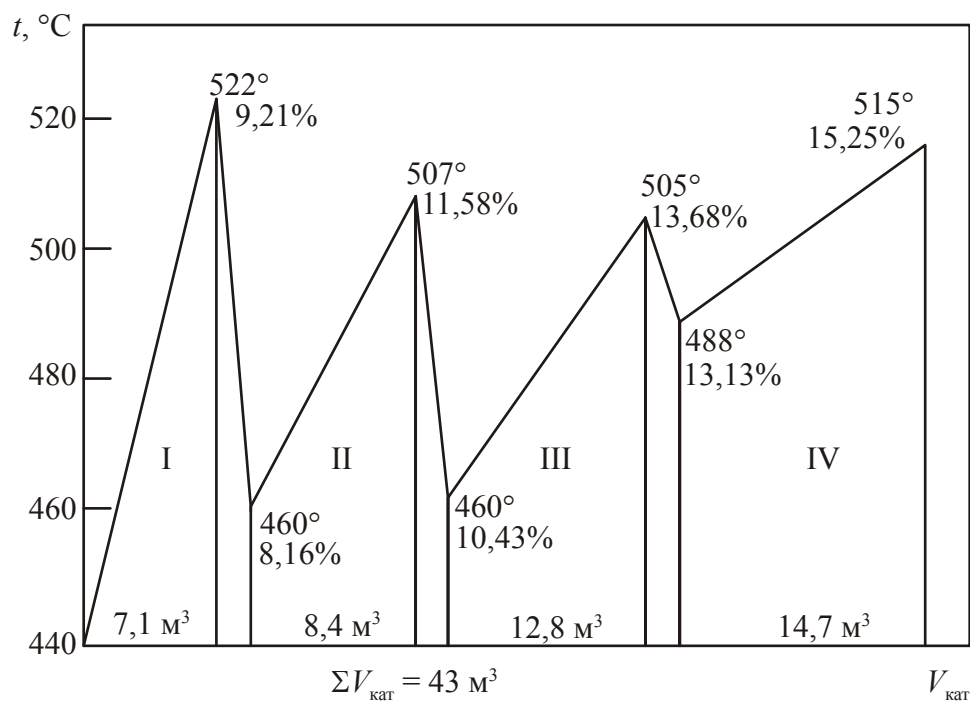


Рис. 21. Температурный режим четырехполочной колонны синтеза аммиака

Однако кардинальным решением проблемы уменьшения гидравлического сопротивления слоя катализатора является применение радиальных колонн синтеза аммиака. Одна из возможных конструкций такой колонны представлена на рис. 22.

В этой колонне холодный циркуляционный газ из выносного теплообменника с температурой $\sim 200^\circ\text{C}$ поступает в верхнюю часть колонны и движется вниз по зазору между корпусом колонны синтеза и корпусом насадки.

Затем газ поступает в межтрубное пространство встроенного теплообменника, нагревается до температуры зажигания катализатора и затем по центральной трубе направляется в катализаторную корзину, разделенную на два слоя. В верхнем слое центральная труба перфорирована. Наружный корпус катализаторной корзины также перфорирован. Поэтому в верхнем слое катализатора газ движется перпендикулярно оси колонны от центральной трубы к наружному корпусу.

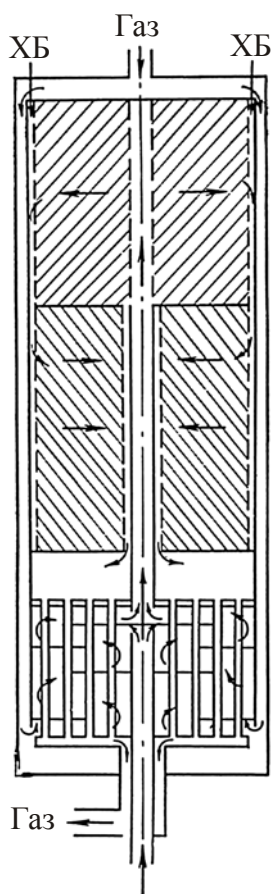


Рис. 22. Схема двухполочной радиальной колонны

В нижнем слое направление движения газа изменяется на противоположное. При этом для понижения температуры после первого слоя катализатора добавляют холодный байпасный газ. Пройдя через оба слоя катализатора, газовая смесь поступает в трубное пространство встроенного теплообменника, где нагревает циркуляционный газ, охлаждается до температуры $300\text{--}338^{\circ}\text{C}$ и направляется на выделение аммиака. Основным преимуществом радиальных колонн синтеза перед аксиальными является уменьшение гидравлического сопротивления катализатора, так как толщина слоя катализатора не превышает 1 м. Это позволяет загружать в колонну синтеза мелкозернистый катализатор с размером зерен 1–3 мм и полностью использовать его активность, благодаря чему уменьшается давление синтеза аммиака, увеличиваются объемная скорость и удельная производительность катализатора. Поэтому радиальные колонны синтеза получают все большее применение.

Теплообменная аппаратура

Подогреватель воды предназначен для подогрева питательной воды котлов-утилизаторов до температуры 280–290°C за счет тепла реакции синтеза аммиака. Конвертированный газ, выходящий из колонны синтеза охлаждается в подогревателе воды от 320–340°C до 200–215°C, представляющем собой вертикальный кожухотрубчатый теплообменник. Внутренний диаметр корпуса 1600 мм; высота 16,85 м; толщина стенки 140 мм. Внутри корпуса располагается 1772 трубки диаметром 22×3,5 мм. Поверхность теплообмена составляет 925 м²; масса – 180 т. Конвертированный газ подается в трубное пространство, а вода – в межтрубное.

Выносной газовый теплообменник предназначен для охлаждения конвертированного газа от 200–215°C до 65°C и подогрева циркуляционного газа перед подачей в колонну синтеза до 190–200°C. Он представляет собой вертикальный кожухотрубчатый аппарат. Внутренний диаметр – 1600 мм; высота – 19,36 м; толщина стенки – 140 мм; масса – 184 т. Внутри аппарата располагается 7112 трубок диаметром 12×1,5 мм; поверхность теплообмена – 3200 м². Конвертированный газ движется по трубному пространству, а циркуляционный – по межтрубному.

Блок аппаратов воздушного охлаждения предназначен для охлаждения конвертированного газа, выходящего из выносного теплообменника от 65–70°C до 40°C и конденсации аммиака. Блок состоит из шести аппаратов, а каждый аппарат – из трех секций. Внутри секций располагаются U-образные оребренные трубки диаметром 25×4,5 мм длиной 8 м. Общая поверхность теплообмена 15 300 м². Воздух нагнетается осевыми вентиляторами, установленными под каждым аппаратом.

Испаритель жидкого аммиака предназначен для охлаждения конвертированного газа до температуры –5–0°C и конденсации аммиака. Представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат диаметром 3200 мм и длиной 14,23 м. Внутри корпуса размещены 900 U-образных трубок диаметром 22×3,5 мм. Поверхность теплообмена 940 м². В межтрубном пространстве кипит жидкий аммиак при температуре –10°C, по трубному пространству движется конвертированный газ, где охлаждается до температуры –5–0°C.

Аппаратура для выделения жидкого аммиака

Сепаратор жидкого аммиака предназначен для отделения капель жидкого аммиака, сконденсировавшегося в блоке аппаратов воздушного охлаждения. Он представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 2,4 м и длиной 8 м. Газовая смесь, содержащая капли жидкого аммиака, из блока воздушного охлаждения поступает в сепаратор по трубе диаметром 480×12 мм. Выделение капель жидкого аммиака осуществляется под действием силы тяжести за счет изменения направления движения и уменьшения скорости потока газовой смеси. Сконденсировавшийся жидкий аммиак направляется в хранилище.

Конденсационная колонна представлена на рис. 23.

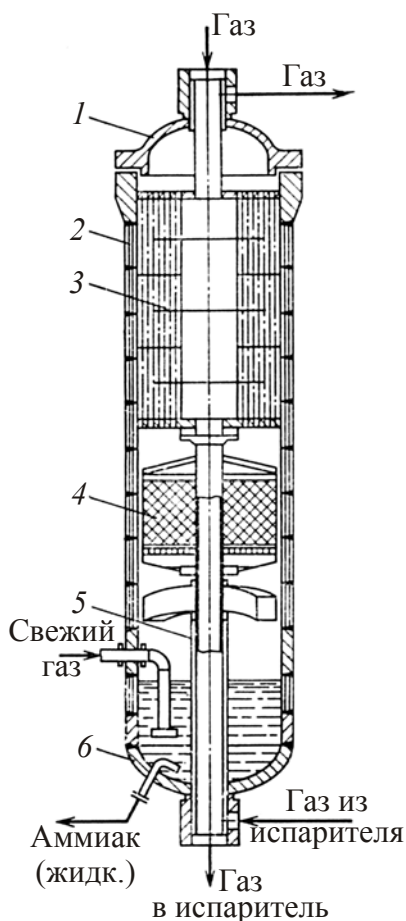


Рис. 23. Конденсационная колонна:

- 1 – крышка; 2 – корпус;
- 3 – теплообменник; 4 – кольца Рашига;
- 5 – центральная труба; 6 – днище

Она предназначена для рекуперации холода, приносимого циркуляционным газом из аммиачного испарителя, и отделения капель жидкого аммиака, сконденсировавшегося в аммиачном холодильнике. Конденсационная колонна состоит из корпуса высокого давления и насадки. Насадка включает теплообменник, расположенный в верхней части, и сепаратор, состоящий из корзины с полуфарфоровыми кольцами Рашига и свободного сепарационного объема. Внутренний диаметр колонны 2000 мм, высота 19,95 м; толщина стенки 195 мм. Теплообменник кожухотрубчатый. В нем расположено 7800 трубок диаметром 14×2 мм. Поверхность теплопередачи 2120 м². Конвертированный газ циркуляционным компрессором подается в межтрубное пространство теплообменника, где охлаждается обратным потоком холодного газа до температуры 20°C и подается в аммиачный испаритель, в котором охлаждается до температуры 0–5°C. Из испарителя газовая смесь поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, где происходит отделение капель жидкого аммиака, который собирается в нижней части колонны. Сюда же направляется свежая азотоводородная смесь, которая барботирует через слой жидкого аммиака и дополнительно очищается от водяного пара и CO₂.

Жидкий аммиак выводится из конденсационной колонны и направляется в хранилище. Циркуляционный газ, смешанный со свежей азотоводородной смесью, проходит через слой колец Рашига для улавливания брызг аммиака и при температуре 0–5°C направляется в трубное пространство теплообменника, где охлаждает конвертированный газ, направляемый в аммиачный испаритель для выделения аммиака.

Пути совершенствования схем синтеза аммиака

При разработке крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака были приняты следующие технические решения:

- 1) двухступенчатая каталитическая конверсия природного газа с использованием в качестве окислителя на первой стадии водяного пара, а на второй – смеси водяного пара с воздухом;
- 2) двухступенчатая каталитическая конверсия оксида углерода (II) на среднетемпературном и низкотемпературном катализаторах;

3) очистка конвертированного газа от CO_2 водными растворами моноэтаноламина;

4) тонкая очистка конвертированного газа от оксидов углерода путем их каталитического гидрирования;

5) компримирование синтез-газа до давления 30–35 МПа и синтез аммиака на железных катализаторах.

На период разработки эта схема считалась наиболее совершенной, однако в ней заложен ряд энергоемких стадий, что существенно удорожало себестоимость получаемой продукции. К числу этих стадий относятся конверсия природного газа водяным паром, очистка конвертированного газа от CO_2 и синтез аммиака. Конверсия природного газа водяным паром осуществляется в трубчатых печах при температурах 800–830°C и соотношении пар : газ, равном 3,7–3,8. Необходимая температура в реакционных трубах достигается за счет сжигания природного газа в межтрубном пространстве. Для снижения расхода природного газа на сжигание необходимо уменьшить избыток водяного пара и снизить температуру в зоне реакции, что может быть достигнуто за счет применения более активных катализаторов.

В современных зарубежных схемах соотношение пар : газ уменьшено до 2,5–3,0, а температура на выходе из реакционных труб понижена до 780°C. Это приводит к уменьшению расхода природного газа на сжигание в межтрубном пространстве, однако при этом степень конверсии природного газа снижается, а концентрация метана на выходе из трубчатой печи возрастает с 9–10 до 15–16%. Для достижения полного превращения метана на вторую ступень конверсии приходится подавать большее количество воздуха, поэтому после второй ступени конверсии образуется азотоводородная смесь нестехиометрического состава, содержащая избыток азота. Избыточный азот необходимо выводить из цикла синтеза аммиака криогенными методами, что усложняет схему синтеза, но энергоемкость процесса снижается.

Вторым способом снижения расхода природного газа на подогрев реакционной смеси является использование тепла конвертированного газа после второй ступени конверсии, которая осуществляется в шахтном конверторе смесью водяного пара и воздуха. На выходе из шахтного конвертора температура газов составляет 950–1000°C. Это тепло можно использовать для нагревания парогазовой смеси в трубчатой печи, что потребует существенного изменения

конструкции трубчатого реактора. Такие конструкции уже разработаны и эксплуатируются на ряде современных агрегатов.

Второй энергоемкой стадией является очистка конвертированного газа от CO_2 , что обусловлено высокой температурой регенерации поглотительных растворов, которая составляет 120–130°C. Для снижения затрат пара на регенерацию необходимо применение селективных поглотителей CO_2 , имеющих более низкую температуру регенерации. К числу этих поглотителей относятся водные растворы метилдиэтаноламина $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ и органические поглотители – метанол, пропиленкарбонат, метилпирролидон, полиэтиленгликоль и др.

При использовании органических растворителей поглощение CO_2 осуществляется за счет физического растворения, поэтому регенерация поглотительных растворов может осуществляться без нагревания, а за счет снижения давления.

Важным направлением снижения энергетических затрат является снижение давления синтеза. Это мероприятие может быть реализовано только при использовании высокоактивных низкотемпературных катализаторов. Такие катализаторы уже созданы и эксплуатируются. В частности, на рутениевых катализаторах синтез аммиака осуществляется при давлениях 8–10 МПа вместо 30–35 МПа на железных катализаторах.

Одним из направлений совершенствования схем синтеза аммиака является утилизация продувочных и танковых газов. На современных крупнотоннажных агрегатах объем продувочных газов составляет $\sim 8700 \text{ м}^3/\text{ч}$, объем танковых газов – $1670 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Их состав характеризуется следующими данными, представленными в табл. 18.

Таблица 18

Состав продувочных и танковых газов

| Газы | Объем, $\text{м}^3/\text{ч}$ | Состав газа, % об. | | | | |
|-------------|------------------------------|--------------------|--------------|--------------|---------------|-----|
| | | NH_3 | H_2 | N_2 | CH_4 | Ar |
| Продувочные | 8700 | 10–12 | 53 | 18 | 12–13 | 4–5 |
| Танковые | 1670 | 15–16 | 40 | 14 | 24 | 4,5 |

Вместе с продувочными и танковыми газами теряется значительное количество аммиака, азотоводородной смеси, метана и аргона.

В современных схемах выделение аммиака из продувочных и танковых газов осуществляется путем вымораживания при охлаждении до температур $-25-(-30)^{\circ}\text{C}$. После выделения аммиака продувочные и танковые газы разделяют методом глубокого охлаждения на криогенных установках или с помощью полупроницаемых мембран.

Это позволяет выделить из продувочных и танковых газов все ценные компоненты и вернуть их в цикл, а также дополнительно получить чистый аргон.

Варианты современных технологических схем синтеза аммиака рассмотрены в монографии [9].

ГЛАВА 6. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Чистая безводная азотная кислота при обычных условиях представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения $83,4^{\circ}\text{C}$ и температурой кристаллизации $-41,58^{\circ}\text{C}$. Она является малоустойчивым соединением и разлагается при обычных температурах с выделением оксидов азота, поэтому концентрированные растворы азотной кислоты имеют бурю окраску. С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях и образует гидраты $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при концентрации HNO_3 77,8% и $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при концентрации HNO_3 53,8%. Диаграмма кристаллизации в системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 24.

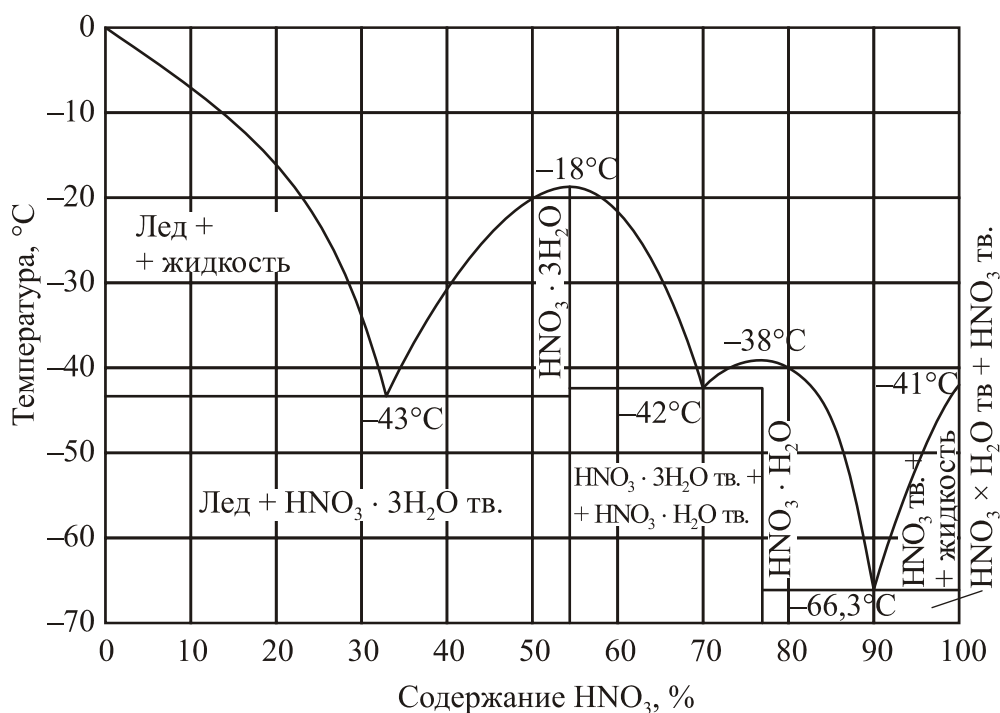


Рис. 24. Диаграмма кристаллизации системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

На этой диаграмме имеются два гидрата – $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с температурой кристаллизации -38°C и $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с температурой кристаллизации -18°C и три эвтектические смеси с температурами кристаллизации $-66,3^{\circ}\text{C}$ (89,95% HNO_3), -42°C (70,5% HNO_3) и -43°C (32,7% HNO_3).

Температура кипения водных растворов азотной кислоты с повышением концентрации HNO_3 растет, достигая максимума при концентрации 68,4%, после чего начинает снижаться. Диаграмма кипения в системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 25.

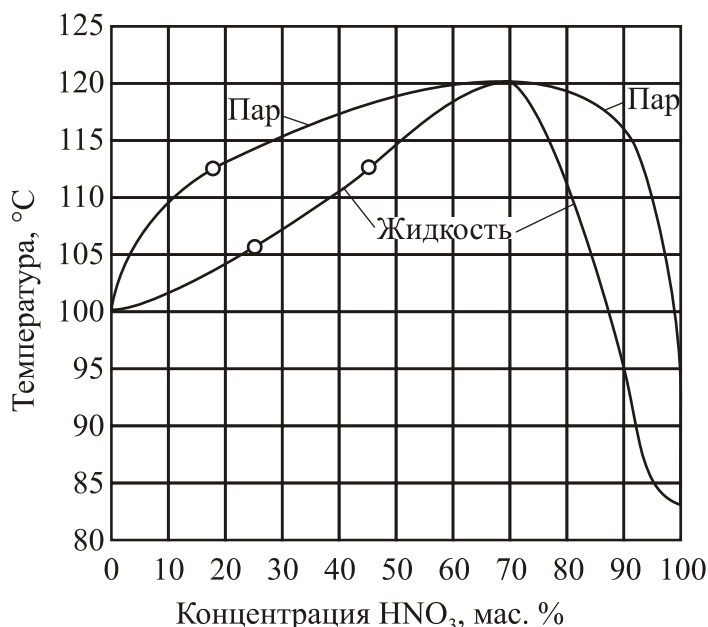


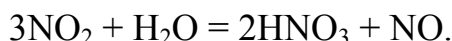
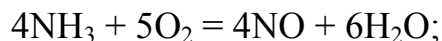
Рис. 25. Диаграмма кипения системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

В системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 68,4%-ной концентрации HNO_3 образуется азеотропная смесь, имеющая температуру кипения 120°C. В азеотропной смеси состав пара равен составу жидкости, следовательно, при выпарке разбавленных растворов азотной кислоты их можно сконцентрировать только до 68,4%.

Азотная кислота является сильной минеральной кислотой и обладает окислительными свойствами, поэтому она находит широкое применение в различных отраслях техники. Основное количество азотной кислоты используется при производстве минеральных удобрений. Кроме того, концентрированная азотная кислота широко применяется в органическом синтезе для получения взрывчатых веществ, нитропроизводных соединений ароматического ряда, которые являются полупродуктами при производстве синтетических красителей, фармацевтических препаратов и др.

По масштабам производства азотная кислота занимает второе место после серной кислоты.

В настоящее время единственным промышленным способом получения азотной кислоты является контактное окисление аммиака до оксида азота (II) с последующим окислением NO до NO₂ и абсорбцией NO₂ водой по следующим реакциям:

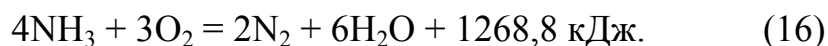
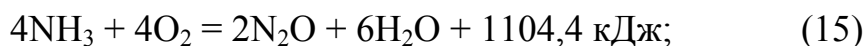
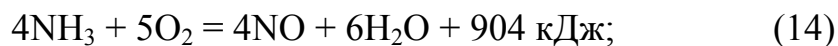


Реакция взаимодействия NO₂ с водой является окислительно-восстановительной и сопровождается выделением вторичного оксида азота (II), который возвращается на стадию окисления NO.

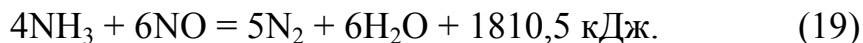
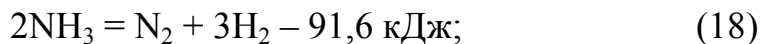
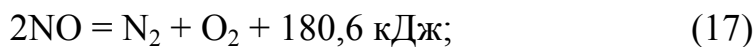
Таким образом, производство азотной кислоты состоит из трех стадий, поэтому при выборе оптимального технологического режима целесообразно рассмотреть каждую из этих стадий отдельно.

ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

При окислении аммиака в зависимости от условий проведения процесса могут быть получены различные продукты – оксид азота (II) NO, оксид азота (I) N₂O или элементарный азот по реакциям:



Наряду с основными могут протекать и побочные реакции:



Из всех этих реакций к образованию целевого продукта приводит только реакция (14). Во всех остальных случаях образуется элементарный азот или оксид азота (I), который не окисляется кислородом и не может использоваться для получения азотной кислоты. Таким образом, для получения азотной кислоты необходимо создать условия, при которых протекла бы только реакция (14). Эта задача может быть решена путем подбора селективного катализа-

тора, так как все реакции взаимодействия аммиака с кислородом практически необратимы, а без катализатора окисление аммиака происходит по реакции (16) с образованием элементарного азота.

Катализаторы окисления аммиака. Каталитическими свойствами по отношению к реакциям окисления аммиака обладают многие металлы. По каталитической активности они располагаются в следующий ряд:



Из всех этих металлов наибольшей активностью обладает металлическая платина. На платиновом катализаторе при температурах 800–1000°C выход оксида азота (II) достигает 98–99% при времени контактирования $\sim 10^{-4}$ с. Это позволяет изготавливать катализатор из тонкой платиновой проволоки в виде сеток плотного плетения. Для изготовления сеток используют проволоку диаметром 0,092 мм, при этом получают сетку с размером стороны ячейки 0,22 мм и числом ячеек 1024 на 1 см².

Недостатком платины является ее склонность к разрушению при высоких температурах. Под воздействием реакционной среды при температурах выше 800°C поверхность платиновой проволоки разрыхляется, в результате чего наблюдается унос мельчайших частичек платины газовым потоком, что приводит к потерям катализатора и обуславливает необходимость его замены.

Для уменьшения потерь платины необходимо повысить физико-механические свойства проволоки – прочность и термическую устойчивость.

По этим причинам в качестве катализатора используют сплавы платины с различными металлами. В качестве легирующих компонентов испытано более тридцати элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. Оказалось, что наилучшими свойствами в качестве легирующих добавок обладают металлы платиновой группы Rh, Pd, Ru, Ir, Os. Введение этих добавок в состав платины не только улучшает физико-механические свойства сплава, но и повышает активность и селективность процесса по сравнению с чистой платиной.

По данным ГИАП, наибольшее применение для изготовления катализаторов окисления аммиака получили два сплава: сплав N1, содержащий, %: Pt – 92,5; Rh – 3,5; Pd – 4, и сплав N5, содержащий, %: Pt – 75–80; Pd – 16–20; Rh – 2–3; Ru – 2. По механическим свойствам

эти сплавы превосходят чистую платину, а по активности и селективности не уступают ей.

Платиновые катализаторы очень чувствительны ко всем примесям, содержащимся в воздухе и аммиаке, и легко отравляются ими. Каталитическими ядами являются сероводород, сернистый газ, хлор, фтор и их соединения, соединения фосфора, а также механические примеси – пыль. Поэтому воздух и аммиак подвергаются очень тщательной очистке от всех примесей. Забор воздуха, используемого для окисления аммиака, осуществляют в местах, удаленных от действующих химических цехов на данном предприятии. Для удаления механических примесей воздух и аммиак подвергают многократной фильтрации через матерчатые, картонные, асбестовые и тонковолокнистые фильтры. Допустимое содержание пыли в аммиачно-воздушной смеси, поступающей на катализатор, не должно превышать $0,007 \text{ мг/м}^3$.

Однако, несмотря на усовершенствование состава платиноидных катализаторов и тщательную очистку газовой смеси от примесей, избежать потерь катализатора не удастся. Величина потерь платинового катализатора зависит от температуры и составляет от 0,05 до 0,16 г/т азотной кислоты. С учетом высокой стоимости платины одной из актуальных проблем производства азотной кислоты является замена платиновых катализаторов на неплатиновые.

В этом направлении выполнен огромный объем исследований. Установлено, что каталитическими свойствами обладают оксиды кобальта, железа, циркония, хрома, марганца, никеля, меди и др., причем наибольшей активностью обладают многокомпонентные оксидные катализаторы, образующиеся в системах $\text{Zr} - \text{Co} - \text{Cr} - \text{Li} - \text{O}$, $\text{Zr} - \text{Fe} - \text{Mn} - \text{Bi} - \text{O}$, $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Mn} - \text{O}$ и т. д.

Однако эти катализаторы по активности и селективности уступают платиноидным, поэтому осуществить полную замену платиноидных катализаторов невозможно. Для уменьшения потерь платиноидных катализаторов в промышленной практике применяются комбинированные катализаторы, в которых часть платиноидных сеток заменена на слой неплатинового оксидного катализатора.

Механизм окисления аммиака на катализаторах очень сложен. Он состоит из следующих основных стадий:

1) диффузия молекул кислорода и аммиака из объема газовой фазы к поверхности катализатора;

2) активированная адсорбция молекул кислорода на поверхности катализатора с образованием комплекса $Pt - O$;

3) активированная адсорбция молекул аммиака с образованием комплекса $Pt - O - NH_3$;

4) перегруппировка атомов с образованием молекул NO и H_2O . При этом в качестве промежуточных соединений могут образовываться амид NH_2 , имид NH , нитроксил HNO , гидроксилламин NH_2OH , атомарный азот;

5) десорбция молекул NO и H_2O с поверхности катализатора и их диффузия в газовый объем.

До настоящего времени состав образующихся промежуточных продуктов не установлен, поэтому истинный механизм процесса не доказан. По мнению большинства исследователей, образование оксида азота (II) возможно только на поверхности катализатора. В объеме газовой смеси окисление аммиака происходит с образованием элементарного азота, поэтому в производственных условиях нельзя допускать проскока молекул аммиака через слой катализатора.

Выход оксида азота (II) при контактном окислении аммиака зависит от температуры, соотношения реагирующих компонентов, времени контактирования с катализатором и давления. Для выбора оптимального технологического режима процесса окисления проследим влияние каждого из этих параметров.

Влияние температуры. Реакция окисления аммиака на платиноидных катализаторах начинается при температурах 220–240°C. Однако в этих условиях основным продуктом окисления является N_2O . Появление NO наблюдается при температурах выше 300°C. С дальнейшим повышением температуры выход оксида азота (II) возрастает и достигает максимума – 99% при температурах 900–920°C. Зависимость выхода NO от температуры приведена на рис. 26.

Представленные данные показывают, что кривая зависимости выхода NO от температуры имеет затухающий характер – с увеличением температуры от 800 до 920°C выход NO увеличивается незначительно. Следовательно, оптимальный температурный режим окисления лежит в интервале 800–920°C. При выборе оптимальной температуры необходимо учитывать величину потерь платинового катализатора, которые составляют 0,048 г/т HNO_3 при температуре 800°C, а при 900–920°C – 0,16–0,18 г/т HNO_3 . В промышленных условиях окисление аммиака в системах, работающих

при атмосферном давлении, осуществляют при температуре 800°C, при давлении 0,3–0,5 МПа температуру повышают до 850–870°C, а при давлениях 0,7–1,0 МПа – до 900–920°C. Выбор оптимальной температуры окисления осуществляют на основании тщательного технико-экономического анализа. Необходимая температура окисления достигается за счет теплоты реакции и подогрева исходной газовой смеси. Теоретическое повышение температуры газовой смеси на 1% окислившегося аммиака составляет 70°C. При 10%-ном содержании аммиака в газовой смеси температура газовой смеси за счет теплоты реакции повысится до 700°C. Для достижения температуры 800–900°C газовую смесь необходимо подогревать до 100–200°C.

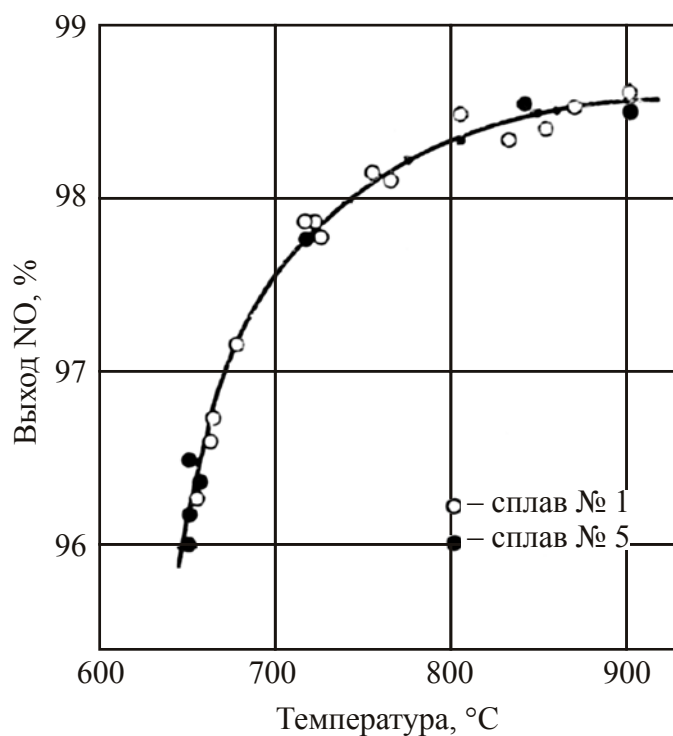
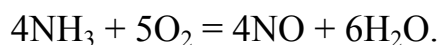


Рис. 26. Зависимость выхода NO от температуры

Влияние соотношения реагирующих компонентов. Окисление аммиака происходит по следующему уравнению:



По этому уравнению на 1 моль аммиака расходуется 1,25 моль кислорода. При использовании воздуха в качестве окислителя содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составит

$$\frac{21}{1,25} / \left(100 + \frac{21}{1,25} \right) 100 = 14,4\%.$$

Однако при стехиометрическом соотношении компонентов выход оксида азота невелик (зависимость выхода NO от соотношения $O_2 : NH_3$ представлена на рис. 27). Поэтому в практических условиях окисление аммиака проводят с избытком кислорода при соотношениях $O_2 : NH_3 > 1,7$.

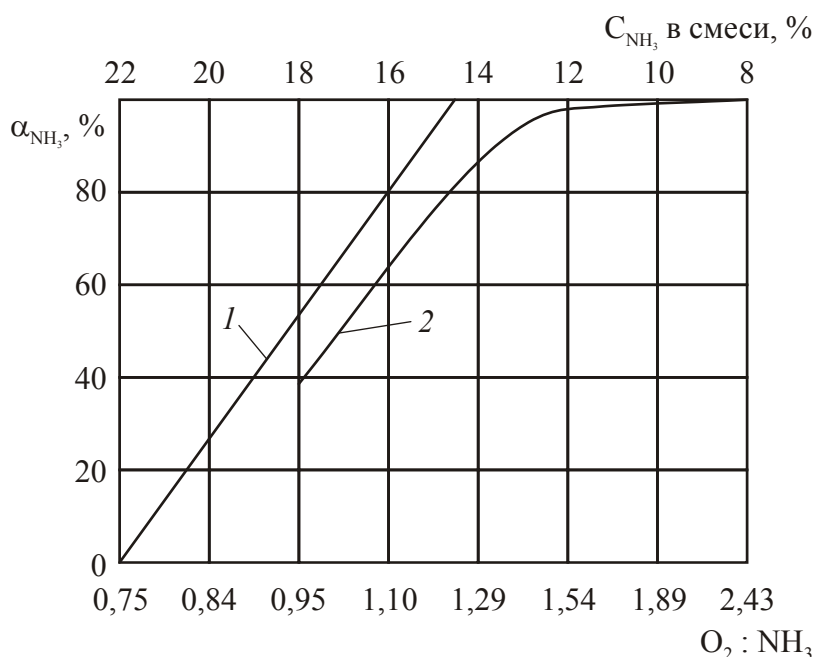


Рис. 27. Зависимость выхода NO от соотношения $O_2 : NH_3$: теоретическая (1) и практическая (2) кривые

В этих условиях концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет 9,5–11,5%.

При выборе соотношения $O_2 : NH_3$ необходимо учитывать, что аммиачно-воздушные смеси способны взрываться. Пределы взрываемости аммиачно-воздушных смесей лежат в интервале концентраций аммиака от 16 до 26%, поэтому реальные аммиачно-воздушные смеси располагаются за пределами взрывоопасных концентраций и во избежание взрывов нельзя допускать повышения концентрации аммиака выше 14–15%.

Влияние времени контактирования газовой смеси с катализатором. Зависимость выхода NO от времени контактирования газовой смеси с катализатором представлена на рис. 28.

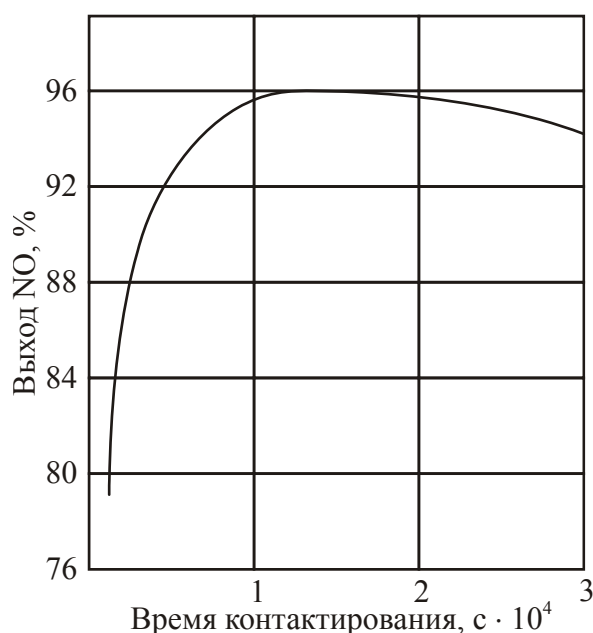
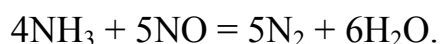
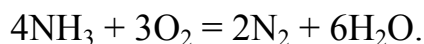


Рис. 28. Зависимость выхода NO от времени контактирования газовой смеси с катализатором

Представленные данные показывают, что с увеличением времени контактирования выход NO вначале возрастает, достигает максимума, после чего снижается. Следовательно, при окислении аммиака существует оптимальное время контакта, которое соответствует максимальному выходу NO. Это объясняется тем, что при очень малом времени контактирования часть молекул аммиака проскакивает через катализатор и реагирует с оксидом азота по реакции



При времени контактирования больше оптимального окисление аммиака происходит до поступления на катализатор по уравнению



В обоих случаях часть аммиака реагирует с образованием элементарного азота, при этом выход NO уменьшается. Оптимальное время контактирования до достижения заданного выхода NO в пределах 90–98% может быть рассчитано по уравнению В. И. Атрощенко:

$$\lg \tau = A\alpha + B\alpha^3,$$

где τ – время контактирования, с; A, B – коэффициенты, зависящие от температуры; α – выход NO, %.

При температуре 800°C A составляет $-0,0851$; $B = 5,49 \cdot 10^{-6}$. При температуре 900°C $A = (-0,107)$; $B = 7,02 \cdot 10^{-6}$. При температуре 900°C оптимальное время контактирования составляет $1 \cdot 10^{-4}$ с. Это время может быть рассчитано по уравнению

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{\omega},$$

где τ – время контактирования, с; $V_{\text{св}}$ – свободный объем катализатора, м³; ω – объемная скорость газовой смеси в условиях контактирования, м³/с.

Влияние давления. Мощным средством интенсификации химико-технологических процессов, протекающих с участием газообразных компонентов, является применение повышенного давления. При окислении аммиака под повышенным давлением удельная производительность катализатора возрастает пропорционально увеличению давления. Однако в данном случае повышение давления при постоянной температуре приводит к уменьшению выхода оксида азота (II) (рис. 29).

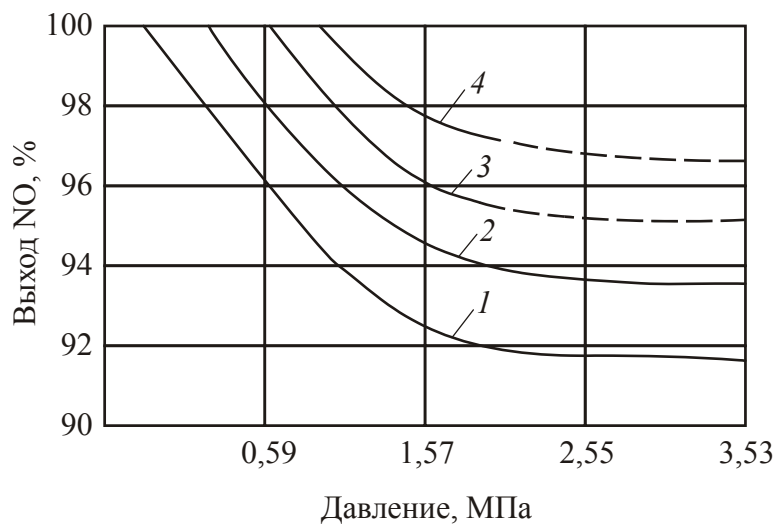


Рис. 29. Зависимость выхода NO от давления и температуры:
1 – 900°C; 2 – 950°C; 3 – 980°C; 4 – 1010°C

Уменьшение выхода NO с повышением давления объясняется увеличением концентрации аммиака в единице объема газовой

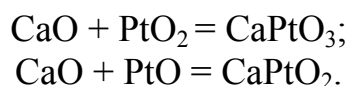
смеси, повышением ее плотности и протеканием процесса окисления аммиака до поступления на катализатор, т. е. явлением предкатализа. Для предотвращения вредного влияния давления на выход NO необходимо увеличивать время контактирования газовой смеси с катализатором и повышать температуру. Для увеличения времени контактирования в контактном аппарате размещают большее количество платиноидных сеток. При окислении аммиака под атмосферным давлением в контактном аппарате устанавливаются три сетки и процесс окисления проводят при температуре 800°C , при повышении давления до $0,3\text{--}0,5$ МПа количество сеток в пакете увеличивается до шести, а температура повышается до $850\text{--}870^\circ\text{C}$, при давлении $0,7\text{--}1,0$ МПа число сеток в пакете возрастает до 16, а температура до $900\text{--}920^\circ\text{C}$. Напряженность катализатора в системах, работающих под атмосферным давлением, составляет $550\text{--}650$ кг/(м² · сут.) NH_3 , а при давлении $0,7$ МПа – 2300 кг/(м² · сут.) NH_3 . Таким образом, повышение давления приводит к увеличению производительности катализатора, но вызывает необходимость повышения температуры окисления. При повышении температуры увеличиваются потери платинового катализатора. При температуре 800°C потери катализатора составляют $0,048$ г/т HNO_3 , а при $900\text{--}920^\circ\text{C}$ они возрастают до $0,2\text{--}0,3$ г/т HNO_3 .

Поэтому при выборе оптимального давления необходимо выполнить тщательный технико-экономический анализ процесса с определением минимума затрат на производство единицы продукции. С увеличением давления возрастает производительность контактного аппарата и уменьшаются его размеры, что приводит к уменьшению капитальных вложений, однако при этом растут потери платины, а это влечет за собой увеличение эксплуатационных затрат. Таким образом, кривая зависимости приведенных затрат от давления проходит через минимум, и этот минимум соответствует оптимальной величине давления окисления аммиака. В настоящее время в крупнотоннажных агрегатах производства азотной кислоты давление на стадии окисления аммиака составляет $0,4$ МПа.

Большое влияние на себестоимость азотной кислоты оказывают потери платинового катализатора. До настоящего времени точный механизм этих потерь не установлен. Предполагают, что основными причинами потерь являются внедрение атомарного водорода в кристаллическую решетку платины, окисление платины кислородом с образованием летучих оксидов платины

($t_{\text{кип}}(\text{PtO}) = 507^\circ\text{C}$, а $t_{\text{кип}}(\text{PtO}_2) = 477^\circ\text{C}$), а также каталитическая эрозия поверхности проволоки под действием реакционной среды при высоких температурах. Под влиянием этих факторов поверхность платиновой проволоки разрыхляется и газовый поток, захватывая летучие оксиды платины и мельчайшие частицы металлической платины, уносит их из реакционной зоны.

Для снижения потерь платины необходимо понижать температуру окисления, исключать вибрацию платиновых сеток и осуществлять улавливание унесенной платины из газового потока. Улавливание платины из газового потока осуществляется двумя методами – химическим связыванием и механической фильтрацией. Первый метод основан на пропускании нитрозных газов при высокой температуре через поглотительную массу, содержащую в своем составе оксид кальция. При этом летучие оксиды платины реагируют с оксидом кальция с образованием платинатов кальция:



Поглотительную массу готовят в виде гранул диаметром 8 мм и длиной 15–20 мм. Гранулы загружают в перфорированную корзину из жароупорной стали и устанавливают непосредственно за катализаторными сетками при температуре 800–900°C. Высота слоя массы – 100–200 мм. Степень улавливания платины составляет 40–50%. Пробег массы составляет два-три месяца. При этом содержание платиноидов в массе возрастает до 2–3%, после чего поглотительную массу заменяют на свежую.

Второй метод основан на фильтрации нитрозных газов через тонковолокнистые фильтры из кварцевой ваты, асбеста, стекловолокна и др. Эти фильтры работают при температурах 250–300°C. Степень улавливания платины 40–50%. Отработанную поглотительную массу и фильтры направляют на переработку с целью извлечения платины.

Однако даже при установлении поглотительных масс и фильтров избежать потерь платинового катализатора не удастся, поэтому одной из актуальных задач развития азотно-кислотной промышленности является замена платиновых катализаторов на неплатиновые. Неплатиновые оксидные катализаторы имеют меньшую активность и селективность, поэтому полностью заменить платиновые катализаторы невозможно. Для уменьшения вложений

платины при окислении аммиака в настоящее время используются комбинированные катализаторы, в которых часть платиноидных сеток заменена на слой неплатинового оксидного катализатора. При этом толщина слоя оксидного неплатинового катализатора, заменяющего одну сетку, составляет 15–20 см. Схема размещения катализатора в контактном аппарате изображена на рис. 30.

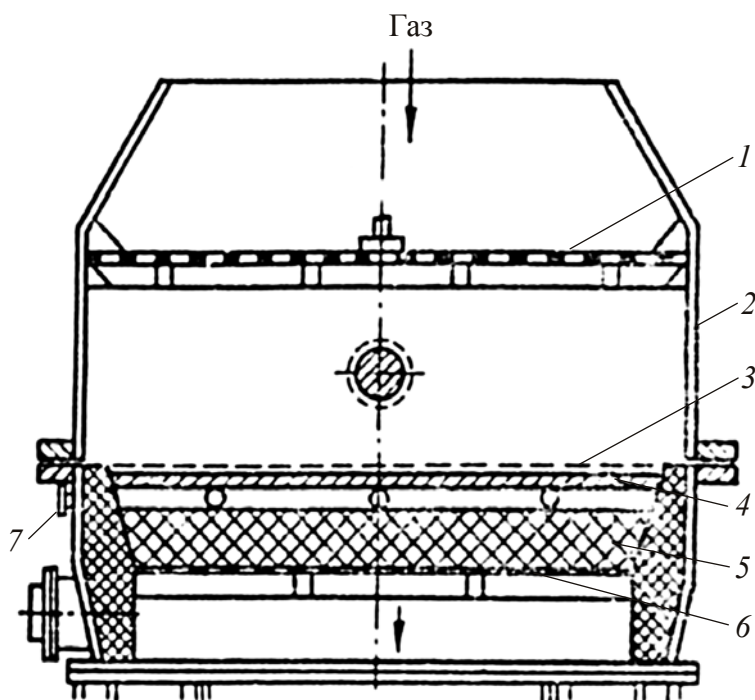


Рис. 30. Схема размещения катализатора в контактном аппарате:

- 1 – распределительная решетка; 2 – корпус аппарата;
3 – платиноидная сетка; 4 – слой неплатинового катализатора;
5 – насадка; 6 – опорная решетка; 7 – чехол для термопары

Аммиачно-воздушная смесь, очищенная от пыли, через распределительную решетку подается сверху вниз в контактный аппарат, в котором на колосниковой решетке располагается комбинированный катализатор, состоящий из платиноидных сеток и слоя неплатинового катализатора. Под действием газового потока платиноидная сетка плотно прижимается к колосниковой решетке, что исключает вибрацию сетки. При окислении аммиака температура поднимается до 800–900°C. Теплота нитрозных газов используется для выработки водяного пара в котле-утилизаторе, на котором смонтирован контактный аппарат. При охлаждении нитрозных газов от 800–900°C до 300°C получают 2,5–3 т водяного пара. По-

сле котла-утилизатора нитрозные газы направляются на дальнейшее охлаждение в холодильники и на окисление NO до NO₂.

ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА (II)

При окислении аммиака на платиновом катализаторе в интервале температур 800–900°C в качестве основного продукта реакции образуется оксид азота (II) NO, представляющий собой бесцветный газ с температурой кипения –151,4°C. Он не реагирует с водой, поэтому для получения азотной кислоты оксид азота (II) подвергают окислению кислородом до NO₂ по реакции



Оксиды азота склонны к полимеризации, поэтому наряду с основной реакцией могут протекать и реакции полимеризации по следующим уравнениям:



Все эти реакции обратимы и протекают с выделением тепла и уменьшением объема, поэтому для смещения равновесия вправо их необходимо осуществлять при низких температурах и при повышенных давлениях.

Оксид азота III (N₂O₃) представляет собой жидкость с температурой кипения 3,5°C. С повышением температуры N₂O₃ разлагается на NO и NO₂. Степень разложения при 25°C составляет 90%, при 50°C – 95%, а при 75°C – 99%.

Тетроксид азота (IV) N₂O₄ – жидкость с температурой кипения 21,5°C и температурой кристаллизации –10°C. При нагревании N₂O₄ диссоциирует с образованием NO₂. Степень диссоциации при 0°C составляет 11%, при 100°C – 87,4%, при 300°C – 100%.

По термодинамической устойчивости в зависимости от температуры оксиды азота располагаются в следующих рядах:

- при 0°C – N₂O₄ > NO₂ > N₂O₃ > NO;
- при 900°C – NO > NO₂ > N₂O₃ > N₂O₄.

Таким образом, при низких температурах и избытке кислорода все оксиды азота превращаются в N₂O₄, а при высоких температурах – в NO. В реальных условиях в газовой смеси могут присутствовать все

оксиды – NO, NO₂, N₂O₃ и N₂O₄. При этом определяющее влияние на состав нитрозных газов будет оказывать реакция окисления NO до NO₂. Константа равновесия этой реакции зависит от температуры. По данным Боденштейна, зависимость описывается уравнением

$$\lg K_1 = \lg \frac{C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = -\frac{5749}{T} + 1,75 \lg T - 0,0005T + 3,834.$$

Зная величину константы равновесия и состав нитрозных газов, можно рассчитать равновесную степень окисления NO при любых условиях. Для расчета равновесной степени окисления NO зададимся следующими исходными данными.

Объем нитрозных газов примем за единицу.

Состав нитрозных газов: $2a$ – начальная концентрация NO, дол. ед.; b – начальная концентрация O₂, дол. ед.

X – степень окисления NO, дол. ед.

P – общее давление в системе, МПа.

Состав равновесной газовой смеси: $2a(1 - X)$ – концентрация NO; $b - aX$ – концентрация O₂; $2aX$ – концентрация NO₂.

Общий объем газовой смеси – $(1 - aX)$.

Парциальные давления компонентов в равновесной газовой смеси составляют:

$$P_{\text{NO}} = \frac{2a(1 - X)}{1 - aX} P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{b - aX}{1 - aX} P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2aX}{1 - aX} P_{\text{общ}}.$$

Подставляя значения парциальных давлений в уравнение для константы равновесия, получим:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{(1 - X)^2 (b - aX)}{X^2 (1 - aX)} P_{\text{общ}}.$$

Зная значение константы равновесия и решив полученное уравнение относительно X , можно определить равновесную степень окисления NO.

В качестве примера рассчитаем равновесную степень окисления NO для реального нитрозного газа, в котором $C_{\text{NO}} = 9,92\%$, $C_{\text{O}_2} = 5,68\%$ при температуре 200°C и при атмосферном давлении. При этих условиях величина $K_p = 1,35 \cdot 10^{-5}$.

Подставив значения концентраций NO и O_2 в уравнение константы равновесия, получим

$$1,35 \cdot 10^{-5} = \frac{(1 - X)^2 (0,0568 - 0,0496X)}{X^2 (1 - 0,0496X)}.$$

Решив это уравнение, получим $X = 0,96$. Следовательно, равновесная степень окисления NO при температуре 200°C и при атмосферном давлении составляет 96%. При более низких температурах равновесная степень окисления будет еще выше. Таким образом, при атмосферном давлении реакция окисления NO до NO_2 является практически необратимой вплоть до температуры 200°C . С повышением давления равновесие реакции смещается вправо, поэтому при давлении 0,8–1,0 МПа реакция окисления NO практически необратима вплоть до температуры 300°C . Зависимость равновесной степени окисления NO от температуры и давления представлена на рис. 31.

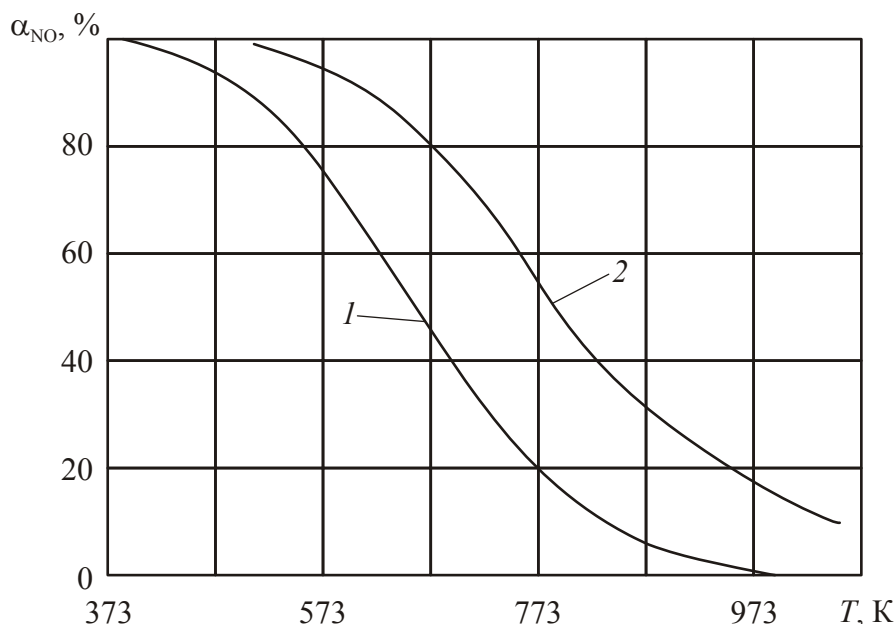


Рис. 31. Зависимость равновесной степени окисления NO от температуры и давления:
1 – $P = 0,1$ МПа; 2 – $P = 0,8$ МПа

Представленные данные показывают, что для достижения полного окисления NO до NO₂ процесс окисления необходимо вести при температуре ниже 200°C и повышенном давлении. Поэтому нитрозные газы, выходящие из контактного аппарата при температуре 800–900°C, следует охладить до температуры ниже 200°C. Охлаждение нитрозных газов осуществляют в котлах-утилизаторах с одновременной выработкой водяного пара, при этом на 1 т окисленного аммиака образуется ~2,5 т водяного пара.

Однако для выбора оптимальных условий окисления NO до NO₂ необходимо знать кинетические закономерности этого процесса. В условиях, удаленных от состояния равновесия, скорость окисления NO до NO₂ описывается следующим уравнением:

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = KC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2},$$

где K – константа скорости реакции, $C_{\text{NO}}, C_{\text{O}_2}, C_{\text{NO}_2}$ – концентрации компонентов к моменту времени τ .

Для вывода кинетического уравнения введем следующие обозначения:

$2a$ – начальная концентрация NO;

b – начальная концентрация кислорода;

X – уменьшение концентрации кислорода за время τ .

К моменту времени τ получим:

$$C_{\text{NO}_2} = 2X; C_{\text{NO}} = 2(a - X); C_{\text{O}_2} = (b - X),$$

тогда

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = K_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} = \frac{dX}{d\tau} = 2K_1 (a - X)^2 (b - X).$$

Приняв $2K_1 = K_C$, получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dX}{d\tau} = K_C (a - X)^2 (b - X).$$

После интегрирования этого уравнения получаем:

$$K_C \tau = \frac{1}{(b - a)^2} \left[\frac{(b - a)X}{(a - X)a} + \ln \frac{(a - X)b}{(b - X)a} \right],$$

где τ – время окисления NO до заданной степени окисления X .

Детальные исследования кинетики окисления NO до NO₂ выполнены М. Боденштейном. Эта реакция является типичной гомогенной реакцией третьего порядка, протекающей без участия катализаторов. Зависимость константы скорости от температуры при выражении концентрации компонентов в процентах объемных и времени в секундах характеризуется данными, представленными в табл. 19.

Таблица 19

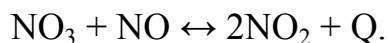
Зависимость константы скорости от температуры

| <i>T</i> , К | 273 | 303 | 333 | 373 | 473 | 573 | 663 |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| <i>K_c</i> | 0,00643 | 0,00428 | 0,00292 | 0,00195 | 0,000871 | 0,000513 | 0,000366 |

Представленные данные показывают, что с увеличением температуры константа скорости реакции уменьшается, а величина энергии активации становится отрицательной. Это противоречит классической теории соударений, поэтому для объяснения этого аномального явления высказана гипотеза о том, что процесс окисления NO до NO₂ состоит из двух стадий. На первой стадии молекула NO реагирует с кислородом по реакции



На второй стадии образующийся комплекс NO₃ реагирует с молекулой NO с образованием NO₂.



Первая реакция является обратимой экзотермической, поэтому с повышением температуры концентрация NO₃ снижается, что приводит к уменьшению скорости суммарного процесса. Таким образом, как с точки зрения равновесия, так и кинетики процесса окисление NO необходимо вести при возможно более низкой температуре. Вторым мощным фактором ускорения процесса окисления NO является применение повышенного давления. С увеличением давления скорость окисления NO до NO₂ возрастает прямо пропорционально произведению ($P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}$), т. е. кубу давления.

Зависимость времени окисления NO до NO₂ от температуры и давления характеризуется данными, представленными в табл. 20.

Таблица 20

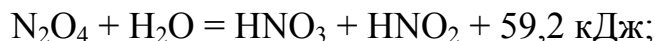
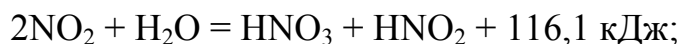
Зависимость времени окисления NO от температуры и давления

| Состав нитрозного газа, % | $t, ^\circ\text{C}$ | Давление, МПа | Время окисления NO до степени окисления, с | | | | |
|---------------------------------|---------------------|------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | | 25% | 50% | 75% | 90% | 98% |
| NO – 9,92; | 30 | 0,1 | 3,15 | 12,40 | 53,20 | 248,0 | 2830 |
| | 200 | | 15,50 | 61,20 | 262,0 | 1230,0 | 11 450 |
| O ₂ – 5,68 | 30 | 0,8 | 0,049 | 0,194 | 0,83 | 3,89 | 36,4 |
| | 200 | | 0,242 | 0,956 | 4,10 | 19,20 | 179,0 |

Как видно из данных табл. 20, достичь полного окисления NO до NO₂ очень трудно, поэтому для интенсификации этого процесса в промышленных условиях окисление NO проводят при температурах 30–50°С и давлении 0,7–1,1 МПа. Многочисленные попытки найти катализаторы для ускорения этого процесса оказались безуспешными, поэтому на современных агрегатах по производству азотной кислоты окисление NO осуществляется без катализатора.

ПЕРЕРАБОТКА ОКСИДОВ АЗОТА В АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

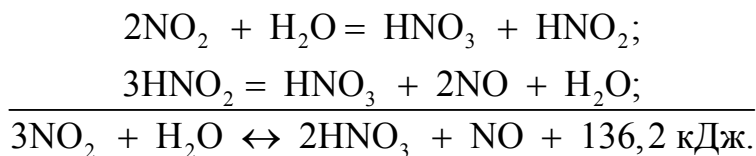
В результате окисления оксида азота (II) образуются нитрозные газы, которые содержат в своем составе NO₂, N₂O₃, N₂O₄. Переработку оксидов азота в азотную кислоту осуществляют путем поглощения окисленных нитрозных газов водой или водным раствором азотной кислоты. При этом протекают следующие реакции:



Азотистая кислота, образующаяся при абсорбции оксидов азота, неустойчива и разлагается с образованием азотной кислоты и оксида азота (II) по реакции



Суммарная реакция образования азотной кислоты описывается следующими уравнениями:



Все эти реакции являются окислительно-восстановительными и сопровождаются выделением в газовую фазу вторичного оксида азота (II). При абсорбции за один цикл в азотную кислоту превращается две трети NO_2 , а одна треть от введенного количества выделяется в газовую фазу в виде NO . Во избежание потерь оксида азота вторичный оксид азота (II) должен подвергаться повторному окислению до NO_2 и возвращаться на абсорбцию. Следовательно, при образовании азотной кислоты должно окислиться кислородом в 1,5 раза больше NO , чем его введено в цикл:

$$1 + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^3 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \dots = 1,5.$$

Реакция поглощения NO_2 водой обратима. Она протекает с выделением тепла и уменьшением объема, поэтому для смещения равновесия вправо реакцию необходимо осуществлять при низких температурах и при повышенных давлениях. Эти условия полностью совпадают с условиями окисления NO до NO_2 , следовательно, оба процесса могут осуществляться в одних и тех же аппаратах – в абсорбционных колоннах насадочного или тарельчатого типов.

Константа равновесия реакции взаимодействия NO_2 с водой описывается следующим уравнением:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}} P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{NO}_2}^3 P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Для практических расчетов эту константу рассматривают как произведение двух частных констант $K_p = K_1 K_2$, где

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}; \quad K_2 = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

При этом частные константы K_1 и K_2 зависят не только от температуры, но и от концентрации азотной кислоты. Значения этих констант определяют по парциальному давлению компонентов над азотной кислотой определенной концентрации. В практических условиях расчеты равновесия реакции проводят

по значению константы K_1 . По данным Л. Я. Терещенко, М. Е. Позина и В. П. Панова, зависимость константы равновесия K_1 от температуры и концентрации азотной кислоты описывается следующим уравнением:

$$\lg K_1 = 2,188 \cdot 10^7 T^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 T^{-1,424} C_{\text{HNO}_3} - 2,017.$$

Зная значение K_1 и состав исходных нитрозных газов, можно рассчитать равновесную степень превращения NO_2 в азотную кислоту (табл. 21).

Таблица 21

Зависимость равновесной степени превращения NO_2 в азотную кислоту от температуры и концентрации HNO_3

| Концентрация HNO_3 | Температура, °C | $\lg K_1$ | Степень превращения NO_2 в HNO_3 при концентрации NO_2 в газе, % | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------|---|------|------|
| | | | 0,1 | 1,0 | 10 |
| 5 | 10 | 8,45 | 59,80 | 65,1 | 66,3 |
| | 25 | 7,90 | 55,71 | 64,4 | 66,2 |
| | 50 | 6,90 | 48,80 | 61,0 | 65,6 |
| | 75 | 5,93 | 32,00 | 56,8 | 64,6 |
| 30 | 10 | 5,62 | 24,40 | 53,3 | 63,5 |
| | 25 | 4,75 | 7,60 | 51,6 | 60,9 |
| | 50 | 3,55 | 0,70 | 21,2 | 53,6 |
| | 75 | 2,55 | 0 | 5,8 | 41,2 |
| 60 | 10 | 2,20 | 0 | 1,1 | 10,4 |
| | 25 | 1,42 | 0 | 0,2 | 6,8 |
| | 50 | 0,55 | 0 | 0 | 3,6 |
| | 75 | -0,25 | 0 | 0 | 0,8 |

Представленные данные показывают, что с увеличением температуры и концентрации азотной кислоты степень превращения NO_2 в азотную кислоту уменьшается и при концентрации азотной кислоты выше 60% поглощение NO_2 прекращается, следовательно, при абсорбции реальных нитрозных газов, содержащих ~10% NO_2 , получить азотную кислоту с концентрацией выше 60% невозможно. Процесс поглощения оксидов азота водой является типичным гетерогенным, включающим следующие основные стадии:

- 1) диффузия оксидов азота из газовой фазы в жидкую;
- 2) взаимодействие оксидов азота с водой с образованием азотной и азотистой кислот;

- 3) разложение азотистой кислоты с образованием HNO_3 и NO ;
- 4) диффузия NO из жидкой фазы в газовую;
- 5) окисление вторичного оксида азота (II) до NO_2 , после чего цикл повторяется.

Лимитирующей стадией суммарного процесса является скорость окисления NO до NO_2 . Поскольку эта реакция протекает в газовой фазе, то абсорбционные аппараты должны иметь достаточно большой свободный объем, поэтому процесс абсорбции проводят в многоступенчатых насадочных или тарельчатых колоннах.

Общий объем абсорбционных колонн рассчитывают по времени, необходимому для окисления NO до NO_2 . Как было показано выше, скорость окисления NO до NO_2 возрастает с понижением температуры и повышением давления. Поэтому в практических условиях процесс абсорбции проводят при температуре $20\text{--}40^\circ\text{C}$ и давлении $0,1\text{--}1,1$ МПа. Величина объема абсорбционной системы резко уменьшается с повышением давления. По данным Е. И. Перлова, зависимость удельного абсорбционного объема от давления при степени поглощения 98% может быть рассчитана по уравнению

$$V = 26P^{-1,8}, \text{ м}^3 / (\text{т} \cdot \text{сут}).$$

В системах, работающих при атмосферном давлении, удельный абсорбционный объем составляет $28\text{--}31 \text{ м}^3 / (\text{т} \cdot \text{сут})$ HNO_3 , при давлении $0,716$ МПа – $\sim 1 \text{ м}^3 / (\text{т} \cdot \text{сут})$ HNO_3 , при давлении $1,0\text{--}1,1$ МПа – $(\sim 0,6 \text{ м}^3 / (\text{т} \cdot \text{сут}))$ HNO_3 . Поэтому на современных крупнотоннажных агрегатах производства азотной кислоты процесс абсорбции проводят при давлении $1,0\text{--}1,1$ МПа в тарельчатых колоннах высотой 57 м с 45 ситчатыми тарелками. При этом степень поглощения NO_2 составляет $99,0\text{--}99,5\%$, концентрация полученной азотной кислоты – 60% .

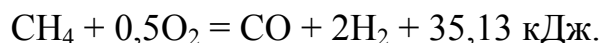
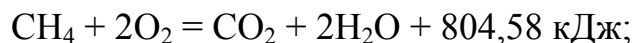
ОЧИСТКА ХВОСТОВЫХ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

При абсорбции нитрозных газов достичь полного поглощения оксидов азота невозможно, поэтому в выхлопных газах всегда будет присутствовать какое-то количество NO и NO_2 . В современных крупнотоннажных агрегатах по производству азотной кислоты процесс абсорбции проводят при давлении $0,7\text{--}1,1$ МПа. При этом остаточная концентрация оксидов азота в выхлопных газах

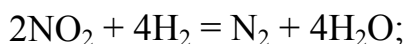
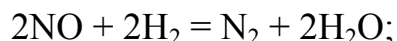
составляет 0,05–0,10%. Эти величины существенно превышают предельно допустимые нормы. Содержание в воздухе оксидов азота из-за высокой их токсичности строго лимитируется – предельно допустимая концентрация (ПДК) NO_x в рабочей зоне не должна превышать 5 мг/м^3 , а в приземном слое атмосферы – $0,086 \text{ мг/м}^3$. Для достижения таких концентраций выхлопные нитрозные газы должны подвергаться дополнительной очистке от оксидов азота так, чтобы их содержание не превышало 0,005%.

В современных схемах производства азотной кислоты основным методом очистки хвостовых газов является каталитическое восстановление оксидов азота до молекулярного азота с помощью различных восстановителей, в качестве которых используют природный газ, водород или аммиак. При использовании природного газа в качестве катализаторов применяются металлы платиновой группы – платина, палладий, родий, рутений, нанесенные на оксид алюминия. Наиболее распространенным из них является алюмопалладиевый катализатор АПК-2, представляющий собой таблетированный оксид алюминия, на который наносят 2% палладия. Процесс восстановления проводят при температурах $400\text{--}800^\circ\text{C}$ и объемной скорости $15\,000\text{--}25\,000 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$. При этом остаточное содержание NO_x не превышает 0,002–0,005%.

Для достижения такой температуры выхлопные газы, содержащие ~3% O_2 и 0,05–0,10% NO_x , подогревают до температуры $400\text{--}500^\circ\text{C}$, после чего смешивают с природным газом. При этом метан вступает во взаимодействие с кислородом по следующим реакциям:



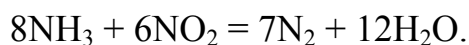
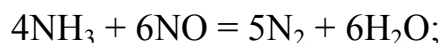
Количество природного газа рассчитывают так, чтобы соотношение $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ составляло 0,55–0,56, т. е. процесс горения метана осуществляется в восстановительной атмосфере. При этом температура газовой смеси возрастает до $700\text{--}800^\circ\text{C}$. При этих условиях оксиды азота реагируют с водородом или метаном по реакциям:



Таким образом, конечными продуктами очистки являются не-токсичные вещества – азот, водяной пар и диоксид углерода. После восстановления выхлопные газы, имеющие температуру 700–800°C и давление 0,7–1,1 МПа, направляются на рекуперацию их энергии, которая осуществляется путем их расширения в газовых турбинах и охлаждения в котлах-утилизаторах.

Природный газ при использовании его в качестве восстановителя, расходуется не только на восстановление оксидов азота, но и на выжигание кислорода, поэтому суммарный расход его составляет 80–120 м³/т HNO₃, причем основное количество природного газа расходуется на выжигание кислорода, так как концентрация O₂ в выхлопных газах составляет ~3%, а концентрация NO_x – не более 0,1%.

Для уменьшения затрат на очистку выхлопных нитрозных газов необходимо использовать селективный восстановитель оксидов азота, который не реагирует с кислородом. Таким восстановителем является аммиак. Процесс восстановления оксидов азота аммиаком протекает по реакциям:



В качестве катализаторов селективного восстановления оксидов азота аммиаком используются оксиды металлов IV–VIII групп Периодической системы Д. И. Менделеева. Наиболее активным из них является алюмованадиевый катализатор АВК-10, активным компонентом которого является пентоксид ванадия V₂O₅, а в качестве носителя используется оксид алюминия. На этом катализаторе процесс восстановления протекает при температуре 240–280°C. В этих условиях аммиак с кислородом не реагирует, а тратится только на восстановление оксидов азота, поэтому расход аммиака составляет 2,5–3,0 кг/т HNO₃. Несмотря на значительно более высокую стоимость аммиака по сравнению с природным газом, суммарные затраты на очистку выхлопных газов аммиачным методом ниже по сравнению с природным газом.

Наряду с каталитическими методами очистки выхлопных нитрозных газов довольно подробно изучались абсорбционные и адсорбционные процессы. В качестве жидких поглотителей используется трибутилфосфат, а в качестве твердых поглотителей – силикагели и цеолиты. Эти методы по аппаратному оформлению

и энергетическим затратам оказались значительно сложнее по сравнению с каталитическими, поэтому промышленного применения они не получили.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Единственным промышленным способом получения азотной кислоты является контактное окисление аммиака с последующим окислением NO до NO_2 и абсорбцией оксидов азота водой. Для реализации этого способа было разработано несколько технологических схем, которые отличаются друг от друга применяемым давлением.

В первых схемах, эксплуатировавшихся в 40–50-х гг. XX в., все операции осуществлялись под атмосферным давлением. Эти схемы отличались малой интенсивностью и низкими технико-экономическими и экологическими показателями. Единичная мощность установки составляла 10–12 тыс. т/год. Абсорбция оксидов азота осуществлялась в 6–8 насадочных башнях диаметром 8 м и высотой 28 м. При этом степень превращения оксида азота в азотную кислоту составляла 92–94%, а концентрация получаемой азотной кислоты – 45–47%. Очистка выхлопных нитрозных газов проводилась путем поглощения водным раствором соды и получением нитрит-нитратных щелоков. При этом суммарная степень поглощения оксидов азота не превышала 98%, а концентрация NO_x в выхлопных нитрозных газах составляла 0,2–0,3%, что значительно превышало допустимые нормы.

С целью интенсификации стадий окисления NO до NO_2 и абсорбции оксидов азота в 50-х гг. XX в. была разработана и внедрена в промышленную практику комбинированная схема производства азотной кислоты, в которой окисление аммиака осуществляется под атмосферным давлением, а абсорбция оксидов азота – под давлением 0,35 МПа. Единичная мощность технологической нитки была повышена до 50 тыс. т/год, а концентрация азотной кислоты – до 47–49%. Абсорбция оксидов азота осуществлялась в тарельчатой абсорбционной колонне диаметром 3 м и высотой 45 м с 40 ситчатыми тарелками. При этом степень превращения оксидов азота в азотную кислоту составляла 98%, а концентрация NO_x в выхлопных нитрозных газах – не более 0,2%.

Дальнейшее развитие азотнокислой промышленности осуществлялось путем укрупнения единичной мощности технологических линий за счет интенсификации всех стадий процесса, улучшения технико-экономических и экологических показателей производства. Мощным средством интенсификации всех стадий производства азотной кислоты является применение повышенного давления. Однако при повышении давления на стадии окисления аммиака уменьшается выход оксида азота (II) и возрастает температура окисления, что приводит к увеличению потерь платинового катализатора, поэтому величина оптимального давления должна быть выбрана на основании детального технико-экономического анализа производства по минимуму затрат на 1 т продукции. По данным ГИАП, минимальные затраты на 1 т азотной кислоты достигаются при давлении 0,716 МПа. На основании работ ГИАП в 60-х гг. XX в. была разработана и внедрена в производство технологическая схема получения азотной кислоты, в которой все стадии процесса осуществлялись под единым давлением – 0,716 МПа. Мощность технологической линии была повышена до 120 тыс. т/год, или 360 т/сут. Окисление аммиака проводится при температуре 900–920°C. Потери платинового катализатора составляют 0,16–0,18 г/т HNO_3 . Абсорбция оксидов азота осуществляется в тарельчатой колонне диаметром 3,2 м и высотой 45 м с 47 ситчатыми тарелками. Степень поглощения оксидов азота составляет 99%, концентрация получаемой азотной кислоты 58–60%, а концентрация NO_x в выхлопных газах – 0,10–0,15%. Для уменьшения загрязнения окружающей среды предусмотрено каталитическое восстановление оксидов азота в выхлопных нитрозных газах природным газом, в результате чего концентрация NO_x в выхлопных газах снижается до 0,005%. В основу разработки этой схемы был положен энерготехнологический принцип, предусматривающий максимальное использование теплоты экзотермических реакций на энергетические нужды производства.

С этой целью охлаждение нитрозных газов, выходящих из контактного аппарата, осуществляется в котлах-утилизаторах с выработкой водяного пара энергетических параметров. Кроме того, предусмотрена рекуперация энергии выхлопных нитрозных газов, имеющих температуру 700–800°C и давление ~0,7 МПа, путем расширения в газовой турбине, установленной на одном валу

с компрессором для сжатия воздуха. Это позволяет исключить затраты энергии на сжатие воздуха, а следовательно, такая установка работает без потребления энергии извне. После расширения в газовой турбине температура хвостовых газов снижается до 400°C . Окончательное охлаждение хвостовых газов осуществляется в котле-утилизаторе с выработкой водяного пара. Водяной пар, образующийся в котлах-утилизаторах, передается на нужды других производств.

Недостатком этой схемы является высокая температура окисления аммиака, что обуславливает большие потери платинового катализатора. С целью устранения недостатков в 70-х гг. XX в. была разработана комбинированная схема производства азотной кислоты в агрегате АК-72 мощностью 360–380 тыс. т/год, или 1100–1200 т/сут. В этой схеме окисление аммиака осуществляется при давлении 0,4 МПа, а абсорбция оксидов азота – при давлении 1,1 МПа. Такие давления были выбраны на основании технико-экономических расчетов по минимуму затрат на 1 т HNO_3 . Снижение давления на стадии окисления аммиака с 0,716 до 0,400 МПа позволило снизить температуру окисления с 920 до 850°C и тем самым уменьшить потери платинового катализатора. Повышение давления на стадии абсорбции с 0,716 до 1,1 МПа привело к повышению степени поглощения оксидов азота до 99,5% и концентрации получаемой азотной кислоты до 60%. Технологическая схема агрегата АК-72 представлена на рис. 32.

Технологическая схема агрегата включает следующие стадии: фильтрацию воздуха от пыли, сжатие его до 0,412 МПа; испарение жидкого аммиака под давлением 0,588 МПа; фильтрацию газообразного аммиака; смешение газообразного аммиака с воздухом; фильтрацию аммиачно-воздушной смеси; окисление (конверсия) аммиака кислородом воздуха; охлаждение нитрозных газов с одновременной промывкой их от нитрит-нитратов аммония и получением конденсата азотной кислоты концентрацией 40–45% HNO_3 ; сжатие нитрозных газов до 1,079 МПа; охлаждение сжатых нитрозных газов; абсорбцию оксидов азота с образованием 60%-ной азотной кислоты; подогрев выхлопных газов до 480 – 500°C ; каталитическую очистку их от оксидов азота с одновременным подогревом их до 750 – 770°C ; расширение выхлопных газов в газовой турбине от 0,932–0,981 до 0,103 МПа и охлаждение расширенных выхлопных газов в подогревателе до 200°C .

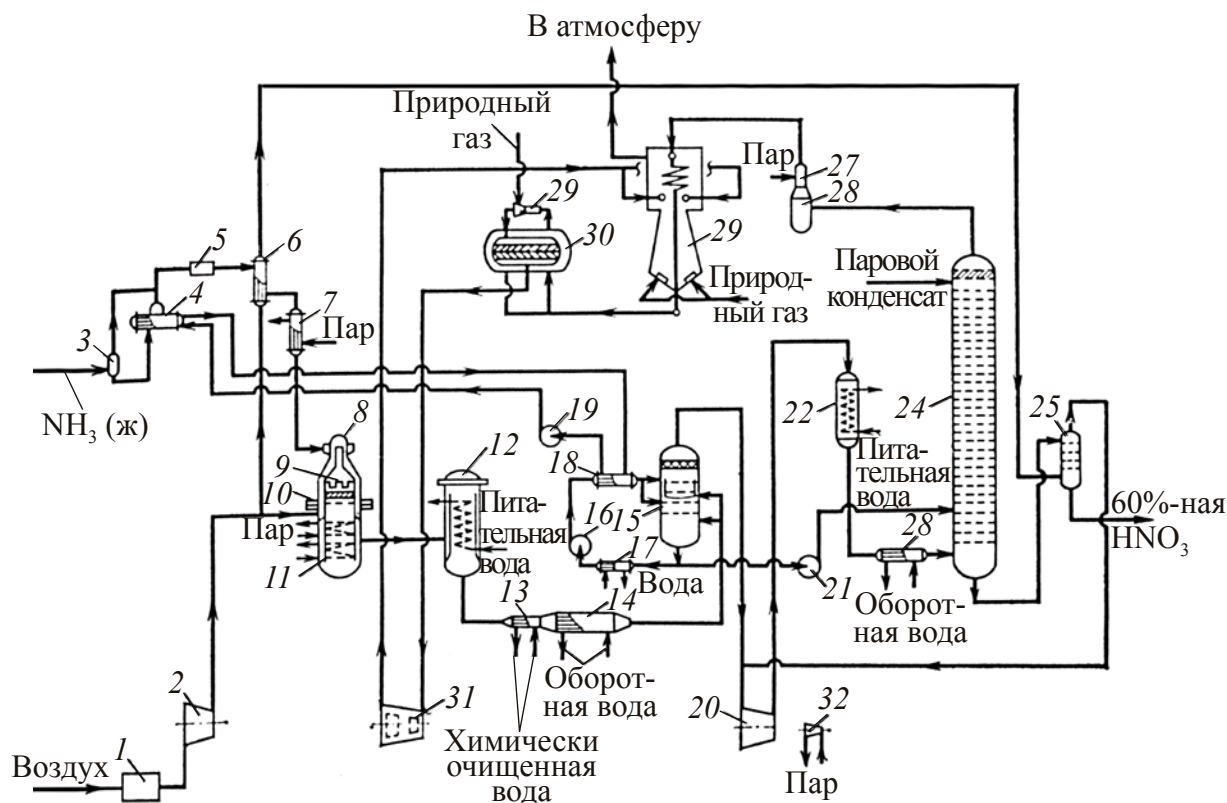


Рис. 32. Технологическая схема агрегата АК-72:

1 – фильтр воздуха; 2 – компрессор; 3 – ресивер жидкого аммиака; 4 – испаритель аммиака; 5 – фильтр газообразного аммиака; 6, 7, 13, 22, 27, 28 – подогреватели; 8, 29 – смесители; 9 – фильтр аммиачно-воздушной смеси; 10 – контактный аппарат; 11 – котел-утилизатор; 12 – экономайзер; 14, 23 – холодильники-конденсаторы; 15 – газовый промыватель; 16, 19, 21 – насосы; 17, 18 – теплообменники; 20 – нитрозный нагнетатель; 24 – абсорбционная колонна; 25 – продувочная колонна; 26 – ловушка; 30 – реактор каталитической очистки; 31 – газовая турбина; 32 – паровая турбина

Атмосферный воздух после очистки от механических примесей на фильтрах грубой и тонкой очистки в аппарате 1 засасывается осевым воздушным компрессором 2. Сжатый воздух разделяется на два потока, из которых основной поток направляется в аппараты окисления аммиака 10, а второй поток (10–14% от общего расхода воздуха на технологию) проходит последовательно подогреватель газообразного аммиака 6, продувочную колонну 25 и смешивается с нитрозными газами на линии всасывания нитрозного нагнетателя 20.

Жидкий аммиак поступает в ресивер 3, а затем в испаритель 4, где испаряется за счет тепла циркулирующей воды. Влажный газообразный аммиак очищается в фильтре 5 от механических примесей (катализаторной пыли) и паров масла, нагревается в подогревателе 6 сжатым воздухом (а в холодное время года – дополнительно в теплообменнике 7 паром).

Горячий газообразный аммиак смешивается с воздухом в смесителе 8, встроенном в верхнюю часть контактного аппарата 10. Аммиачно-воздушная смесь подвергается дополнительной тонкой очистке в фильтре 9, также встроенном в контактный аппарат.

Окисление (конверсия) аммиака осуществляется на катализаторных сетках из платино-родиево-палладиевого сплава.

Горячие нитрозные газы охлаждаются последовательно в котле-утилизаторе 11, расположенном под катализаторными сетками, в экономайзере 12, подогревателе химически очищенной воды 13, холодильнике-конденсаторе 14 и промывателе 15. В промывателе 15 наряду с процессами охлаждения нитрозного газа и конденсации паров с образованием азотной кислоты осуществляется промывка нитрозных газов от аммиака, который не прореагировал на катализаторных сетках, и нитрит-нитратов аммония, образующихся из аммиака и оксидов азота в тракте до промывателя (особенно во время пуска).

Промыватель 15 орошается азотной кислотой, циркуляция которой осуществляется с помощью насоса 16 через холодильник 17, охлаждаемый оборотной водой, в холодильник 18, охлаждаемый циркулирующей через испарители жидкого аммиака 4 захлажденной водой. Из промывателя 15 40–45%-ная азотная кислота насосом 21 подается в абсорбционную колонну 24.

Охлажденный нитрозный газ поступает в нагнетатель 20, сжимается до 1,079 МПа, далее последовательно охлаждается в подогревателе питательной воды 22 и в холодильнике-конден-

саторе 23, после чего поступает в абсорбционную колонну 24. Абсорбционная колонна орошается паровым конденсатом и конденсатом сокового пара из производства аммиачной селитры. Продукционная 60%-ная азотная кислота поступает в продувочную колонну 25, где при давлении 0,392 МПа из нее отдувают растворенные оксиды азота воздухом, далее самотеком кислота направляется в хранилища склада.

Выхлопные газы из абсорбционной колонны направляются в ловушку 26 со встроенным теплообменником 27, в котором они подогреваются для испарения увлекаемых мелких брызг, а затем – в подогреватель 28. Противоточный подогрев сжатых выхлопных газов осуществляется последовательно расширенными выхлопными газами из газовой турбины и дымовыми газами, образующимися при сгорании природного газа в горелках радиационной части подогревателя 28. Нагретые выхлопные газы проходят рубашку реактора каталитической очистки 30 и смешиваются с природным газом в смесителе 29. Смесь поступает в реактор каталитической очистки 30, где на двухступенчатом катализаторе при избытке природного газа происходит восстановление оксидов азота до азота с одновременным подогревом выхлопных газов до 750–770°C. Горячие выхлопные газы направляются на рекуперационную газовую турбину 31. Энергия расширения горячих выхлопных газов практически полностью соответствует затратам механической энергии на сжатие воздуха и нитрозных газов; некоторый недостаток механической энергии восполняется работой паровой турбины 32. Расширенные выхлопные газы из турбины поступают в подогреватель 28, охлаждаются и выбрасываются через выхлопную трубу в атмосферу.

В агрегате АК-72 очистка воздуха и аммиака от механических примесей осуществляется путем трехкратной фильтрации через тканевые и тонковолокнистые фильтры так, чтобы содержание пыли в аммиачно-воздушной смеси не превышало 0,007 м²/м³.

Окисление аммиака осуществляется в двух контактных аппаратах диаметром 4 м и высотой 5,57 м на комбинированном катализаторе при температуре 850–870°C. Степень конверсии аммиака составляет 96,5–97,0%. Потери платиноидного катализатора составляют 0,12 г/т HNO₃.

Устройство контактного аппарата показано на рис. 33.

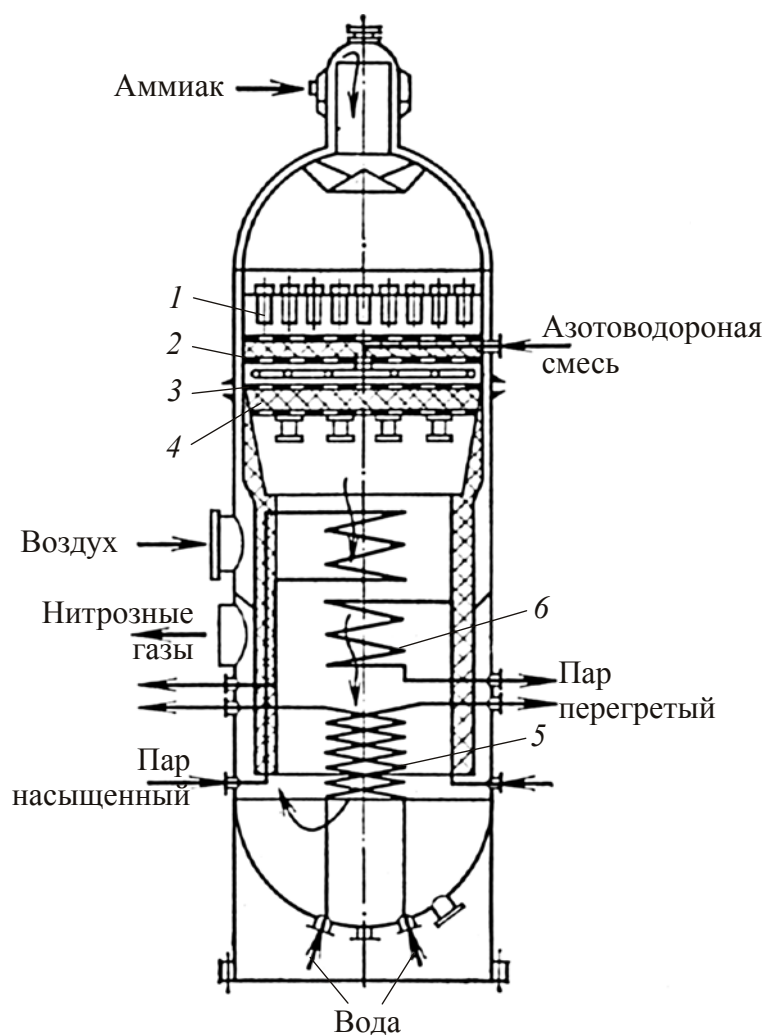


Рис. 33. Контактный аппарат:

- 1 – базальтовые фильтры; 2 – огнепреградитель;
 3 – платиноидные сетки; 4 – неплатиновый катализатор;
 5 – испаритель котла; 6 – пароперегреватель котла

Принцип действия аппарата заключается в следующем. Сжатый воздух подается в аппарат и проходит по кольцевому зазору между внутренним корпусом реакционной части и силовым корпусом аппарата и поступает во встроенный в верхней части смеситель, где смешивается с аммиаком. Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет 10,5–11,0%. Аммиачно-воздушная смесь по центральному патрубку через конический распределитель поступает на фильтр аммиачно-воздушной смеси 1, состоящий из 52 одинаковых цилиндрических элементов, заполненных фильтрующим материалом из ультратонкого базальтового

волокна диаметром ~ 1 мкм. Общая поверхность фильтрации 52 м^2 . Очищенная аммиачно-воздушная смесь через огнепреградительную насадку 2 направляется на катализатор, состоящий из платиновых сеток и слоя неплатинового катализатора, где происходит окисление аммиака. Образовавшиеся нитрозные газы при температуре 850°C поступают в котел-утилизатор, где охлаждаются до температуры $300\text{--}350^\circ\text{C}$ с выработкой водяного пара. Дальнейшее охлаждение нитрозных газов и окисление NO до NO_2 осуществляется в экономайзере, подогревателе химически очищенной воды, холодильнике-конденсаторе и промывной колонне.

Абсорбция оксидов азота осуществляется в тарельчатой колонне диаметром 4 м и высотой 57 м с 45 ситчатыми тарелками. Охлажденные нитрозные газы подаются под нижнюю тарелку, а на верхнюю тарелку подается паровой конденсат. Для отвода теплоты абсорбции и поддержания оптимальной температуры на нижних 25 тарелках располагаются змеевиковые холодильники из трубки диаметром 26×2 мм, по которым циркулирует охлаждающая вода. Общая поверхность теплообмена змеевиков составляет 1670 м^2 .

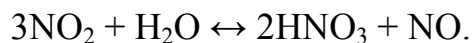
Степень поглощения оксидов азота в абсорбционной колонне составляет 99–99,5%, концентрация NO_x в выхлопных газах – 0,05–0,10%, а концентрация получаемой азотной кислоты – 60%. Обезвреживание хвостовых нитрозных газов осуществляется путем восстановления оксидов азота природным газом, а рекуперация их энергии – путем расширения в газовой турбине, установленной на одном валу с компрессором. Окончательное охлаждение расширившихся нитрозных газов осуществляется в теплообменниках, используемых для подогрева выхлопных газов перед каталитическим восстановлением NO_x .

По техническому уровню агрегаты АК-72 являются наиболее совершенными, поэтому они строятся на всех современных заводах по производству азотной кислоты.

ПРОИЗВОДСТВО КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Как указывалось выше, получить азотную кислоту с концентрацией выше 60% при абсорбции реальных нитрозных газов, образующихся при контактном окислении аммиака воздухом практически невозможно. Это объясняется тем, что реакция образования

азотной кислоты является обратимой и протекает с выделением вторичного оксида азота (II):



В реальных нитрозных газах всегда присутствует некоторое количество NO, так как достичь полного окисления NO до NO₂ практически невозможно. Поэтому в присутствии даже незначительных количеств NO равновесие реакции смещается влево и абсорбция оксидов азота прекращается.

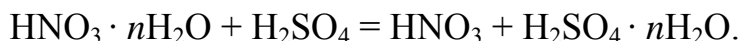
Получаемая азотная кислота может успешно использоваться для производства азотно-кислых солей и минеральных удобрений. В то же время в органическом синтезе для нитрования органических соединений необходимо применять концентрированную азотную кислоту с концентрацией вплоть до 100%.

Производство концентрированной азотной кислоты осуществляется двумя методами – выпаркой разбавленных растворов HNO₃ в присутствии водоотнимающих средств и прямым синтезом из жидкого 100%-го тетроксид азота.

Концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты

Как известно, азотная кислота образует с водой азеотропную смесь при концентрации 68,4%. Температура кипения азеотропной смеси составляет 121°C. Поэтому простая дистилляция разбавленных растворов HNO₃ позволяет сконцентрировать ее только до состава азеотропной смеси. Для получения более концентрированных растворов процесс выпарки необходимо осуществлять в присутствии водоотнимающих средств – концентрированной серной или фосфорной кислоты или концентрированных растворов нитратов магния и кальция.

Эти вещества связывают воду в более прочные гидраты по сравнению с азотной кислотой, поэтому в присутствии водоотнимающих средств происходит реакция:



Температура кипения водных растворов серной кислоты намного выше, чем 100%-ной азотной кислоты, поэтому при нагревании таких смесей в паровую фазу будет переходить 100%-ная азот-

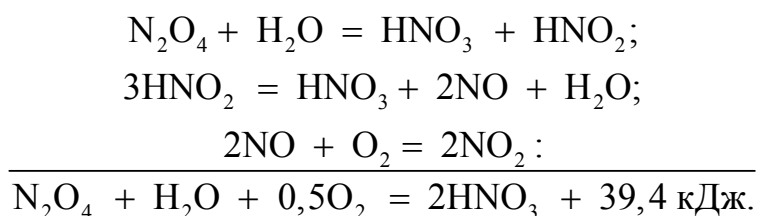
и температурой 250°C для нагревания и денитрации отработанной серной кислоты. Серная кислота, стекая по тарелкам, связывает воду, содержащуюся в азотной кислоте, и выводится с нижней тарелки с концентрацией 68–70% при температуре 160°C. Отработанная серная кислота подвергается выпарке до концентрации 93–94% и возвращается в цикл.

При нагревании смеси кислот на тарелках в паровую фазу переходит азотная кислота. Пары азотной кислоты отводятся с верхней тарелки и конденсируются в холодильнике 7. Образующаяся азотная кислота содержит большое количество растворенных оксидов азота и поэтому возвращается на верхнюю тарелку колонны, где продувается парами азотной кислоты с целью десорбции растворенных оксидов азота. Пройдя две отбелочные тарелки, концентрированная азотная кислота отводится в сборник 8 и после охлаждения отправляется на склад. Несконденсированные пары азотной кислоты в смеси с оксидом азота после холодильника-конденсатора 7 направляются в абсорбционную колонну 10, где поглощаются водой с образованием 50%-ной азотной кислоты, которая собирается в сборнике 11 и возвращается на выпаривание.

По аналогичной схеме может осуществляться выпарка разбавленных растворов азотной кислоты и в присутствии других водоотнимающих средств – концентрированной фосфорной кислоты или концентрированных растворов нитратов магния и кальция.

Прямой синтез концентрированной азотной кислоты

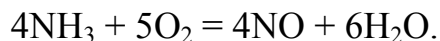
Получение концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза основано на взаимодействии жидкого тетроксид азота с водой и кислородом при высоких давлениях и повышенных температурах по реакциям:



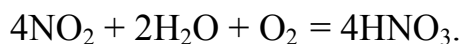
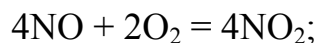
Для реализации этого процесса необходимо максимально увеличить скорость окисления вторичного оксида азота. С этой целью в качестве окислителя используют чистый кислород, а процесс

проводят при давлениях 4–5 МПа. В этих условиях лимитирующей стадией процесса становится не скорость окисления NO, а скорость разложения азотистой кислоты. Для ускорения этой реакции необходимо повысить температуру до 70–80°C. Кроме того, для смещения равновесия реакции вправо и увеличения скорости суммарного процесса необходим большой избыток N₂O₄ в исходной смеси по сравнению со стехиометрическим количеством. В этих условиях возможно получение азотной кислоты с концентрацией 98–99% при достаточно высокой скорости.

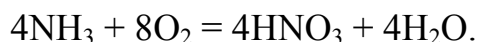
Таким образом, для получения концентрированной азотной кислоты необходимо выделить чистый тетроксид азота из нитрозных газов, получаемых при контактном окислении аммиака. Эта задача может быть решена путем полного окисления NO до NO₂ и охлаждения нитрозных газов до температуры конденсации N₂O₄ (температура кипения N₂O₄ составляет 21°C, температура кристаллизации –10°C). Однако нитрозные газы наряду с оксидами азота содержат большое количество водяного пара, образующегося по реакции



При окислении NO и охлаждении нитрозных газов происходят реакции:

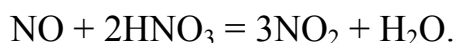


Суммарная реакция образования азотной кислоты описывается следующим уравнением:



Следовательно, из 6 молей H₂O, образующихся при контактном окислении аммиака, в азотную кислоту превращаются только 2 моля, а 4 моля H₂O остаются в свободном виде и разбавляют образующуюся азотную кислоту. Максимальная концентрация получаемой кислоты составляет 77,8%. Для получения 100%-ной азотной кислоты из нитрозных газов необходимо выделить две трети реакционного водяного пара. Эта задача решается путем конденсации водяного пара при охлаждении нитрозных газов в скоростных холодильниках, имеющих малый объем, большую поверхность теплообмена и большую разность температур между газами и охлаж-

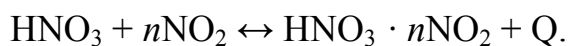
дающей водой. Время пребывания нитрозных газов в теплообменниках составляет 0,1–0,2 с. В этих условиях окисление NO до NO₂ происходит в незначительной степени и образующийся конденсат содержит 2–3% HNO₃. Следовательно, потери оксидов азота с конденсатом избыточного водяного пара незначительны. После выделения избыточного водяного пара проводят окисление NO до NO₂. При получении концентрированной азотной кислоты этот процесс осуществляют в две стадии. На первой стадии в качестве окислителя используется кислород, содержащийся в нитрозных газах, а на второй стадии – концентрированная азотная кислота по реакции



Это связано с тем, что достичь полного окисления NO до NO₂ кислородом практически невозможно, так как по мере протекания реакции концентрация NO сильно уменьшается и скорость окисления падает. Поэтому степень окисления NO до NO₂ на первой стадии составляет 92–94%, а оставшийся оксид азота (II) окисляют концентрированной азотной кислотой, содержащей 98–99% HNO₃. При этом азотная кислота разбавляется до концентрации 68–70%, а нитрозный газ обогащается оксидом азота (IV).

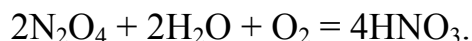
Следующей стадией является выделение жидкого тетроксид азота из окисленных нитрозных газов путем их охлаждения. Минимальная температура, до которой можно охлаждать нитрозные газы, составляет –10°C, так как при этой температуре тетроксид азота кристаллизуется и затвердевает.

Парциальное давление оксидов азота над жидким N₂O₄ при температуре –10°C составляет 152 мм рт. ст. В то же время парциальное давление NO₂ в окисленных нитрозных газах, получаемых окислением аммиака, при концентрации NH₃ 10,5–11,5% составляет 75–85 мм рт. ст., а с учетом полимеризации NO₂ до N₂O₄ при охлаждении до –10°C оно уменьшается до 45–50 мм рт. ст. Таким образом, при охлаждении окисленных нитрозных газов до температуры –10°C конденсация N₂O₄ не происходит. Для того чтобы сконденсировать N₂O₄ из нитрозных газов, необходимо максимально повысить концентрацию NO₂ в газовой фазе вплоть до 100%. Эта проблема решается путем абсорбции NO₂ из окисленных нитрозных газов концентрированной азотной кислотой по реакции



Эта реакция является обратимой и происходит с выделением тепла. Поэтому при низких температурах ее равновесие смещено вправо, а при повышенных температурах – влево. При температуре -10°C растворимость NO_2 в 100%-ной азотной кислоте при 10%-ном содержании NO_2 в газовой фазе составляет 29,4%, а при повышении температуры до 80°C растворимость NO_2 падает до 0%. Это создает благоприятные возможности для получения концентрированных оксидов азота из реальных нитрозных газов абсорбционным методом. С этой целью абсорбцию NO_2 из окисленных нитрозных газов осуществляют концентрированной азотной кислотой при температуре -10°C в насадочных башнях, а десорбцию NO_2 из нитроолеума – в отбелочных колоннах при нагревании до $80\text{--}85^{\circ}\text{C}$. В этих условиях в газовую фазу выделяется 100%-ный оксид азота (IV), который не содержит инертных газов, поэтому его конденсация может быть легко осуществлена при охлаждении до температуры -10°C .

Для получения концентрированной азотной кислоты жидкий N_2O_4 смешивают с водой при массовом соотношении $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$, равном $(6,2\text{--}7,5) : 1$, и полученную смесь направляют в автоклав, в который нагнетается кислород под давлением 4–5 МПа. При этом в автоклаве при температуре $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ происходит реакция



Поскольку в реакционной смеси присутствует большой избыток тетроксид азота, то продуктом реакции является не азотная кислота, а нитроолеум $\text{HNO}_3 \cdot n\text{NO}_2$. Для получения азотной кислоты нитроолеум направляется в отбелочную колонну, где при температуре 80°C происходит десорбция NO_2 , который возвращается в процесс. Образовавшаяся 100%-ная азотная кислота делится на два потока – часть азотной кислоты выпускается в качестве готового продукта, а вторая часть возвращается в технологический процесс на стадии доокисления оксида азота (II) и на абсорбцию NO_2 .

Таким образом, производство концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза состоит из следующих стадий:

- 1) окисление аммиака воздухом под атмосферным давлением;
- 2) охлаждение нитрозных газов в скоростных холодильниках с выделением избыточного водяного пара;

- 3) окисление NO кислородом, содержащимся в нитрозных газах;
- 4) доокисление NO концентрированной азотной кислотой;
- 5) абсорбция NO_2 из нитрозных газов концентрированной азотной кислотой с образованием нитроолеума;
- 6) десорбция NO_2 из нитроолеума;
- 7) конденсация N_2O_4 при охлаждении;
- 8) смешение жидкого N_2O_4 с разбавленными растворами HNO_3 , образующимися на различных стадиях процесса при массовом соотношении $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$, равном 6,2–7,5;
- 9) взаимодействие N_2O_4 с водой и кислородом в автоклаве при давлении 4–5 МПа и температуре 70–80°C с образованием нитроолеума;

10) отбелка нитроолеума в отбелочной колонне путем нагревания до 80°C с образованием 100%-ной азотной кислоты.

Технологическая схема получения концентрированной азотной кислоты представлена на рис. 35.

В приведенной на рис. 35 схеме аммиак окисляется воздухом при атмосферном давлении. Концентрация в смеси поддерживается в пределах 10,0–11,5%.

Нитрозные газы для отделения от избытка реакционной воды пропускают через скоростной холодильник 2, в котором их температура снижается с 200 до 34–40°C. Для предотвращения окисления нитрозных газов скоростной холодильник обычно монтируют непосредственно за паровым котлом без промежуточной соединительной коммуникации. В скоростном холодильнике отделяется 2–3%-ная азотная кислота, которая в последующих стадиях процесса не участвует. После холодильника слабоокисленные нитрозные газы (отношение оксидов азота к воде составляет 5,1 : 1,0) поступают в газовый холодильник 9. Здесь выделяется 25–35%-ная кислота, которая поступает в смеситель сырой смеси 20, а нитрозные газы при помощи вентилятора 4 подаются в две последовательно включенные окислительные башни 5, работающие под давлением до 1400 мм вод. ст. Тепло реакции окисления оксида азота отводится циркулирующей через водяные холодильники 6 кислотой, которая образуется в башне в результате частичной конденсации паров воды. Концентрация азотной кислоты в первой башне достигает 50–55%, во второй – 60–62%. Из первой башни кислота передается во вторую, а из второй отводится в смеситель 20.

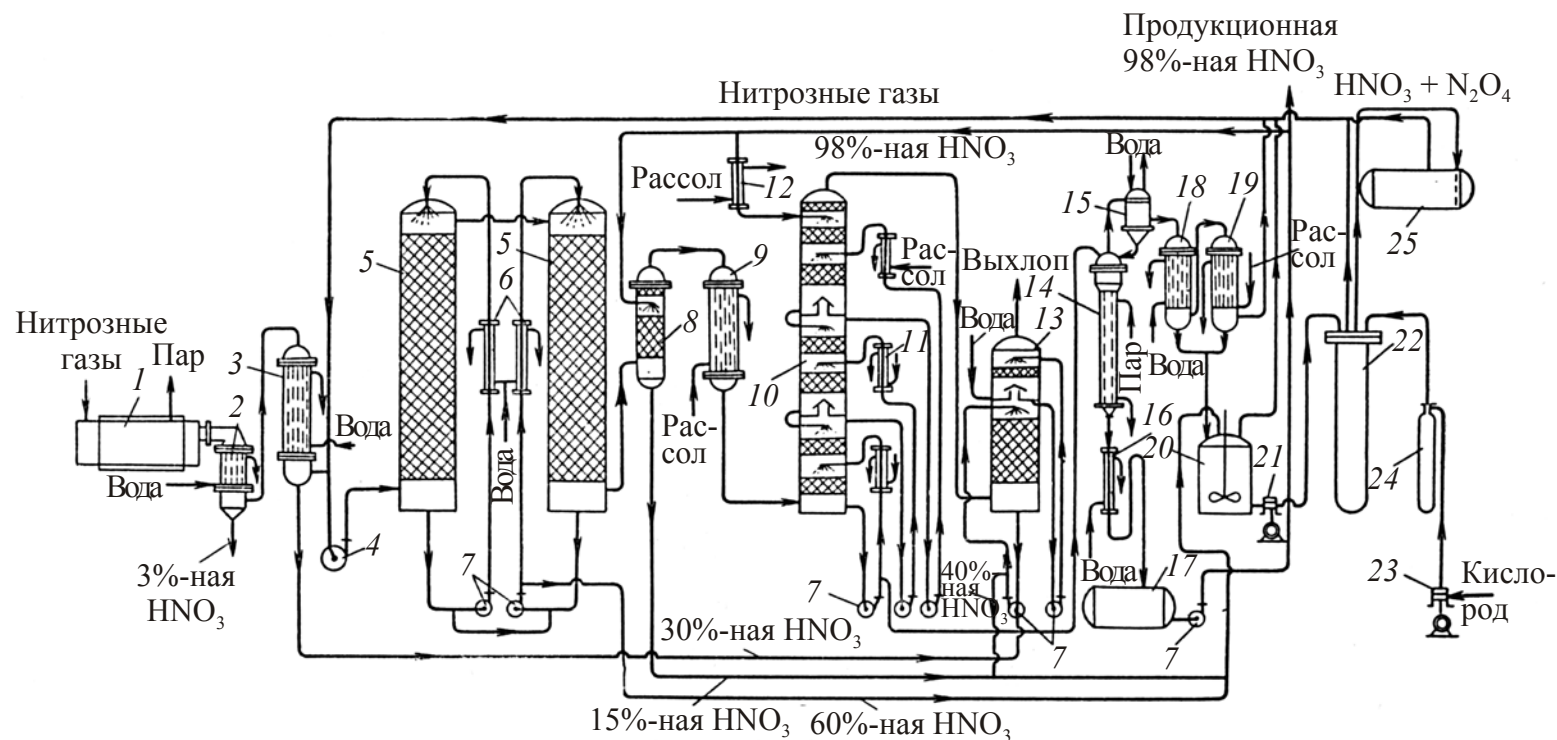


Рис. 35. Схема производства концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, получаемых окислением аммиака воздухом под атмосферным давлением:

1 – паровой котел; 2 – скоростной холодильник; 3 – холодильник; 4 – вентилятор (газодувка); 5 – окислительные башни; 6 – кислотные холодильники; 7 – насосы для кислот; 8 – доокислитель; 9 – газовый холодильник; 10 – абсорбционная башня; 11 – рассольные холодильники; 12 – холодильник 98%-ной азотной кислоты; 13 – промывная башня; 14 – отбелочная колонна; 15 – головной холодильник; 16 – водяной холодильник; 17 – сборник чистой 98%-ной азотной кислоты; 18 – водяной конденсатор N_2O_4 ; 19 – рассольный конденсатор N_2O_4 ; 20 – смеситель; 21 – поршневой насос ($P = 50$ атм); 22 – автоклав; 23 – кислородный компрессор ($P = 50$ атм); 24 – кислородный баллон; 25 – бак сырой кислоты

Для окисления оксида азота на 93% удельный окислительный объем должен составлять $11,5 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{сут}) \text{HNO}_3$.

Дальнейшее окисление NO проводят 98%-ной азотной кислотой в доокислителе 8, причем количество кислоты должно быть таким, чтобы отходящая кислота содержала не более 75% HNO_3 . Азотная кислота после доокислителя также собирается в смесителе 20. Окисленные нитрозные газы охлаждаются рассолом в трубчатом холодильнике 9 до -10°C и поступают в башню 10 на поглощение 98%-ной азотной кислотой.

Процесс поглощения NO_2 проводится в три ступени при температуре около -10°C . В первой ступени колонны циркулирует кислота, содержащая до 30% NO_2 , во второй – до 20%, в третьей – до 10%. В верхнюю часть колонны подается свежая, предварительно охлажденная до -10°C азотная кислота. Тепло, выделяющееся при растворении оксидов азота, отводится в холодильниках 11.

Каждая ступень поглощения в колонне имеет два слоя насадки: верхний слой орошается перетекающим раствором; нижний – раствором, циркулирующим при помощи насосов. Раствор азотной кислоты, насыщенный NO_2 , отводится с нижней ступени в отбелочную колонну 14, отходящие газы – в башню 13, где промываются разбавленной азотной кислотой, поступающей из холодильника 3. Кислота предварительно отбеливается от растворенных оксидов азота продувкой воздухом.

Промывная башня 13 работает без охлаждения. За счет поглощения паров кислоты и частично NO_2 кислота концентрируется до содержания $\sim 40\% \text{HNO}_3$ и отводится в смеситель сырой смеси. Окончательно газ промывается водой в башне 13 на верхнем слое насадки. Разбавленная кислота после промывки выводится из системы.

При нагревании растворов оксидов азота в азотной кислоте в отбелочной колонне 14, снабженной паровой рубашкой, отгоняется чистый NO_2 . Азотная кислота после охлаждения в холодильнике 16 собирается в сборник 17, откуда часть ее отводится на склад в качестве товарного продукта, а остальное количество возвращается в цикл для поглощения NO_2 из газов. Оксид азота (IV) после отбелочной колонны 14 охлаждается до 40°C в холодильнике 15. Образующийся конденсат – азотная кислота – в виде флегмы поступает на орошение отбелочной колонны 14.

Затем оксиды азота охлаждаются примерно до 20°C водой в первом холодильнике 18 и рассолом до –8°C во втором холодильнике 19. Жидкий N₂O₄ направляется в смеситель 20, сюда же поступает разбавленная азотная кислота. Смесь насосом (периодически или непрерывно) подается в автоклав 22, где взаимодействует с кислородом, поступающим при помощи компрессора 23 через буферный баллон при давлении 40–50 атм.

Полученная в автоклаве кислота содержит около 25% избыточного N₂O₄. Раствор собирается в баке 25 и отбеливается в колонне 14. Все выделяющиеся из сборников нитрозные газы присоединяются к нитрозным газам перед вентилятором 4.

ГЛАВА 7. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Соединения азота играют огромную роль в минеральном питании растений. Азот входит в состав белков, являющихся основной растительной ткани, а также в состав хлорофилла, с помощью которого растения ассимилируют углерод из находящегося в атмосфере диоксида углерода. Содержание азота в зерне составляет 1,8–2,1%, в соломе – 0,5%, в клубнях картофеля – 0,2–0,3%, в листьях и ботве – 0,4–0,5%.

Ежегодный вынос азота из почвы с урожаем сельскохозяйственных культур в зависимости от вида культуры и величины урожая колеблется от 50–300 кг/га. В связи с этим для поддержания и повышения урожайности сельскохозяйственных культур необходимо ежегодно вносить в почву вещества, содержащие в своем составе азот, в форме, доступной для усвоения растений. Эти вещества называются азотными удобрениями. Азотные удобрения подразделяются на аммиачные, в которых азот содержится в виде свободного аммиака или аммиакатов; аммонийные – азот содержится в виде катиона NH_4^+ ; нитратные – азот содержится в виде аниона NO_3^- , и амидные, в них азот содержится в виде аминокетильной группы NH_2^+ .

К числу азотных удобрений относится жидкий и водный аммиак, сульфат, нитрат и фосфаты аммония, нитраты натрия и кальция, карбамид и их смеси. Все азотные удобрения хорошо растворимы в воде, поэтому азот из них легко усваивается растениями. Сырьем для получения аммиачных, аммонийных и амидных удобрений является аммиак, для нитратных удобрений – азотная кислота. Эти вещества получают из элементарного азота, запасы которого в атмосфере практически неограничены. Качество азотных удобрений оценивается по содержанию азота, величине растворимости в воде, по физиологическому действию на почвенные растворы, по гранулометрическому составу, гигроскопичности, слеживаемости, а также по термической устойчивости. Наибольшее применение в качестве азотных удобрений получили сульфат, нитрат аммония, карбамид и их смеси, поэтому в настоящем пособии ограничимся рассмотрением только этих соединений.

ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Свойства сульфата аммония. Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – бесцветное кристаллическое вещество плотностью 1769 кг/м^3 , содержит 21,21% азота. При нагревании выше 200°C разлагается с выделением аммиака и образованием кислых сульфатов аммония. Полная диссоциация сульфата аммония на аммиак и серную кислоту происходит при 513°C . Растворимость в воде мало зависит от температуры и характеризуется данными, представленными в табл. 22.

Таблица 22

Зависимость растворимости сульфата аммония в воде от температуры

| Температура, $^\circ\text{C}$ | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Растворимость, % мас. | 41,4 | 43,0 | 44,8 | 46,8 | 48,8 | 50,8 |

Сульфат аммония – малогигроскопичное вещество, практически не слеживается, поэтому внесение его в почву не вызывает затруднений. Недостатком сульфата аммония как удобрения является большая физиологическая кислотность, так как при внесении в почву ион аммония усваивается растениями, а ион SO_4^{2-} превращается в серную кислоту и подкисляет почвенные растворы. В связи с этим при систематическом применении сульфата аммония необходимо осуществлять периодическое известкование почвы.

Способы получения сульфата аммония. Основным способом получения сульфата аммония является нейтрализация серной кислоты аммиаком по реакции



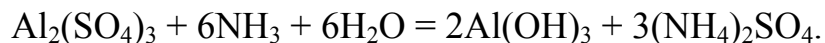
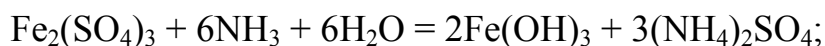
Эта реакция относится к числу реакций нейтрализации. Она практически необратима и сопровождается выделением большого количества тепла. Величина теплового эффекта реакции зависит от концентрации серной кислоты. При использовании 100%-ной серной кислоты и чистого газообразного аммиака тепловой эффект составляет $274 \text{ кДж/моль } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При использовании водных растворов серной кислоты величина теплового эффекта уменьшается на теплоту разбавления серной кислоты и теплоту

растворения сульфата аммония. Образуются водные растворы сульфата аммония, которые должны подвергаться выпарке, поэтому для уменьшения энергетических затрат теплота нейтрализации используется для испарения воды. При высоких концентрациях серной кислоты количества выделяющегося тепла вполне достаточно для полного испарения воды, поэтому сульфат аммония может быть получен «сухим» безупарочным методом. Однако этот метод не нашел промышленного применения из-за низкого содержания азота в сульфате аммония и большого расхода серной кислоты, которая входит в состав удобрения в виде балласта и не усваивается растениями, а подкисляет почву. Поэтому синтетический аммиак перерабатывают в более концентрированные удобрения – нитрат, фосфаты аммония и карбамид. Для производства сульфата аммония используют аммиакосодержащие газы, являющиеся побочными продуктами других производств, в частности коксовый газ, который содержит от 6–14 г/м³ NH₃. Выделение аммиака из коксового газа осуществляется путем абсорбции разбавленными растворами серной кислоты в барботажных или распыливающих аппаратах с получением растворов сульфата аммония и последующей выпаркой и кристаллизацией продукта.

При нейтрализации серной кислоты аммиаком наряду со средней солью (NH₄)₂SO₄ могут образоваться кислые сульфаты аммония 4(NH₄)₂SO₄ · H₂SO₄, 3(NH₄)₂SO₄ · H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ · H₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄ · 3H₂SO₄. Диаграмма растворимости в системе (NH₄)₂SO₄ – H₂SO₄ – H₂O представлена на рис. 36.

Поле кристаллизации средней соли (NH₄)₂SO₄ лежит в области a₁E₁c при 10°C и a₂E₂c при 90°C. Поэтому во избежание образования кислых солей содержание H₂SO₄ в жидкой фазе должно быть меньше, чем в точках E, т. е. меньше 11,08% при 10°C и 19,77% при 90°C.

Следовательно, процесс нейтрализации необходимо проводить полностью. Однако техническая серная кислота содержит в своем составе примеси, в частности сульфаты железа и алюминия. При полной нейтрализации серной кислоты будут происходить следующие реакции:



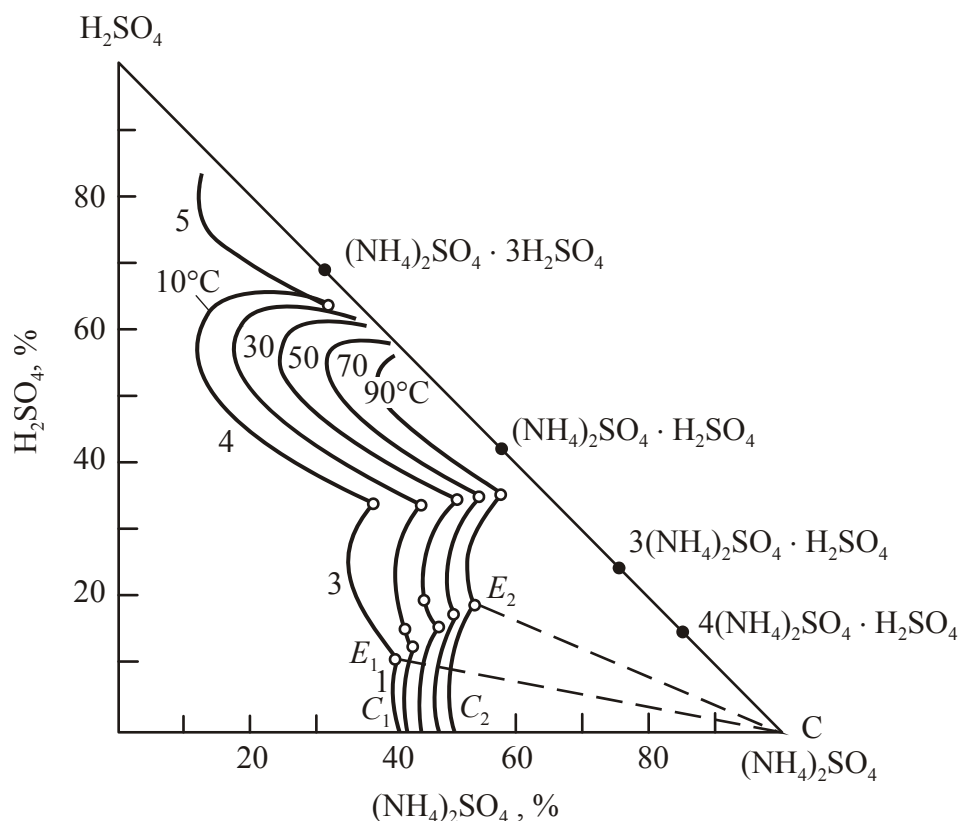


Рис. 36. Изотермы растворимости в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 10, 30, 50, 70 и 90°C

В результате этих реакций образуются коллоидные гидроксиды железа и алюминия, которые осаждаются на поверхности кристаллов сульфата аммония и тормозят их рост. Эти факты необходимо учитывать при выборе условий нейтрализации. В практических условиях концентрацию серной кислоты в конечных растворах поддерживают на уровне от 4 до 10% мас. Поглощение аммиака из коксового газа можно осуществлять в сатураторах барботажного типа или в скрубберах распыливающего типа. Технологическая схема получения сульфата аммония бессатураторным методом представлена на рис. 37.

По этой схеме аммиак из коксового газа улавливается в полом скруббере 2, снабженном брызгалами 3. Скруббер разделен на две секции. Нижняя секция орошается раствором, содержащим 3–4% H_2SO_4 , а верхняя – раствором, содержащим 10–12% H_2SO_4 . Серная кислота и вода поступают в сборник 4, откуда циркуляционным насосом 5 подаются на орошение верхней части скруббера.

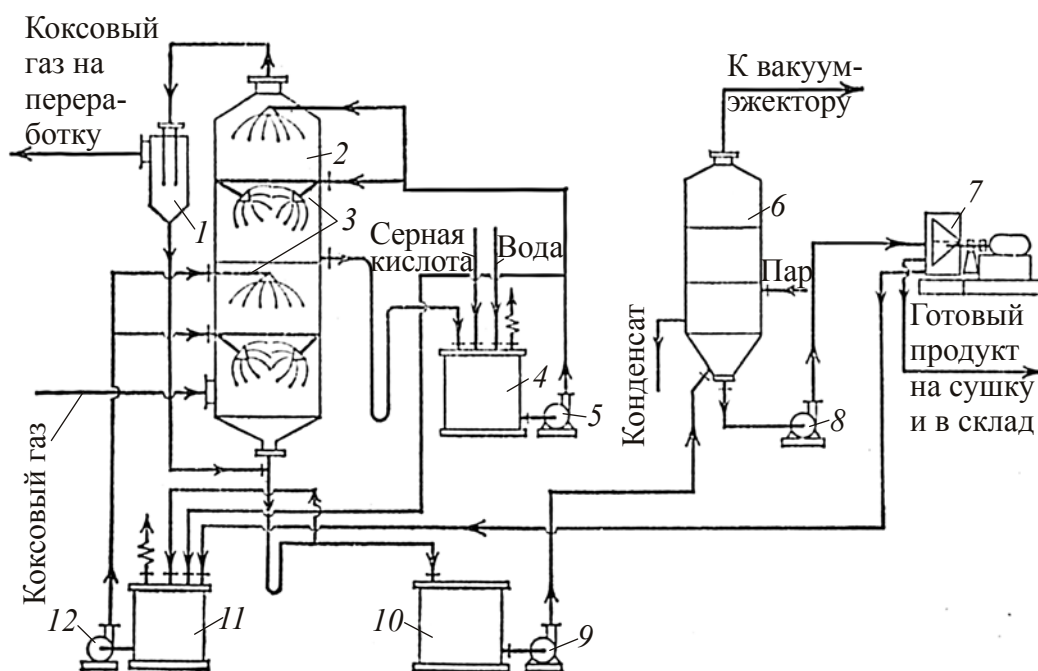
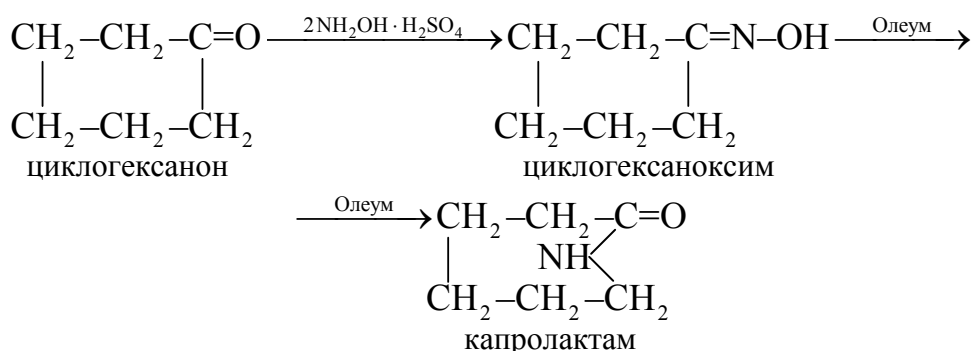


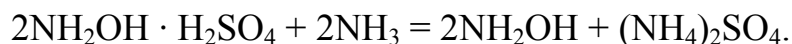
Рис. 37. Схема производства сульфата аммония из аммиака коксового газа бессатураторным методом:
1 – ловушка; 2 – скруббер; 3 – брызгалы; 4, 10, 11 – сборники;
5, 8, 9, 12 – насосы; 6 – выпарной аппарат; 7 – центрифуга

Часть этого раствора передается в сборник 11 и циркулирует в нижней части скруббера с помощью насоса 12. Сюда же поступает маточный раствор с центрифуги 7. Из нижней части скруббера отбирается раствор, содержащий 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и поступает в сборник 10, откуда насосом 9 подается в вакуум-выпарной аппарат 6, где происходит кристаллизация сульфата аммония. Образовавшаяся суспензия из выпарного аппарата подается на фильтрацию в центрифугу 7. Продукт, имеющий влажность 2–3%, подвергают сушке в аппаратах с кипящим слоем, а маточный раствор возвращают в цикл.

Такие установки функционируют на коксохимических заводах. В Республике Беларусь коксохимические заводы отсутствуют, поэтому сульфат аммония производят на ОАО «Гродно Азот» в качестве побочного продукта при производстве капролактама. Завершающими стадиями этого производства являются оксимирование циклогексанона путем его обработки водным раствором гидроксиламинсульфата с последующей изомеризацией циклогексаноксима в капролактаме по схеме

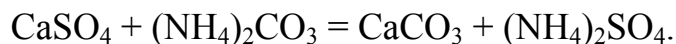


На стадии оксимирования гидроксиламинсульфат нейтрализуют аммиаком по реакции



Образовавшийся гидроксиламин вступает во взаимодействие с циклогексаноном с образованием циклогексаноксима, который отделяют от водного раствора сульфата аммония и обрабатывают олеумом для изомеризации в капролакта́м. После завершения изомеризации серную кислоту нейтрализуют аммиаком с образованием лактамного масла и раствора сульфата аммония, которые расслаиваются на водную и органическую фазы. Таким образом, на стадиях оксимирования и нейтрализации олеума получают водный раствор сульфата аммония с концентрацией 34–43%. Этот раствор подвергают выпарке в выпарных аппаратах с кристаллорастителями, что обеспечивает получение крупнокристаллического сульфата аммония с размером кристаллов 0,5–1,5 мм. Образовавшиеся кристаллы отделяют на центрифугах и подвергают сушке в аппаратах с кипящим слоем.

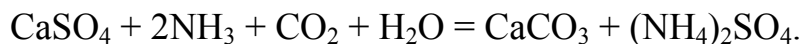
В описанных процессах первой стадией является нейтрализация серной кислоты аммиаком с получением водных растворов сульфата аммония, которые подвергаются выпарке и кристаллизации. Наряду с этими способами сульфат аммония может быть получен без затрат серной кислоты конверсионным методом с использованием в качестве исходного сырья природного гипса или фосфогипса, являющегося отходом производства экстракционной фосфорной кислоты. Конверсию гипса в сульфат аммония осуществляют водным раствором карбоната аммония при 50–55°C по реакции



Эта реакция смещена вправо, поскольку растворимость карбоната кальция меньше, чем сульфата кальция. После отделения

осадка CaCO_3 получают раствор сульфата аммония, который перерабатывают в готовый продукт выпаркой и кристаллизацией.

Данный процесс может осуществляться и газовым методом с использованием вместо карбоната аммония газообразных аммиака и CO_2 по реакции



Однако оба эти метода не нашли промышленного применения из-за низких технико-экономических показателей.

ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА АММОНИЯ

Свойства нитрата аммония. Нитрат аммония NH_4NO_3 (техническое название – аммиачная или аммонийная селитра) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления $169,6^\circ\text{C}$. Он содержит 35% азота в аммонийной и нитратной формах и является безбалластным азотным удобрением. Твердый нитрат аммония в области температур от $169,6^\circ\text{C}$ до -50°C существует в виде пяти полиморфных модификаций, различающихся кристаллической структурой, плотностью кристаллов и объемом кристаллической решетки. Характеристика этих модификаций представлена в табл. 23.

Таблица 23

Кристаллографические характеристики модификаций нитрата аммония

| Модификация | Температурная область существования, $^\circ\text{C}$ | Вид симметрии | Элементарный объем кристаллической решетки, \AA^3 |
|-------------|---|-----------------|--|
| I | 169,6–125,2 | Кубическая | 85,2 |
| II | 125,2–84,2 | Тетрагональная | 163,7 |
| III | 84,2–32,3 | Ромбическая | 313,7 |
| IV | 32,3–(–17) | Бипирамидальная | 155,4 |
| V | (–17)–(–50) | Тетрагональная | 633,8 |

Каждая модификация существует в определенном интервале температур и переход одной модификации в другую сопровождается изменением структуры и объема кристаллической решетки. Эти превращения являются обратимыми и сопровождаются выделением (или поглощением тепла) и скачкообразным изменением удельного объема. При охлаждении расплава аммонийной селитры происхо-

дят последовательные превращения первой модификации во вторую, второй в третью, третьей в четвертую и четвертой в пятую.

В точках перехода одной модификации в другую в образовавшихся кристаллах возникают сильные деформационные усилия, которые приводят к их разрушению. Наибольшие деформации испытывают кристаллы NH_4NO_3 при последовательном превращении модификаций $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$, так как элементарный объем кристаллической решетки третьей модификации примерно в два раза больше, чем второй, в то время как объемы второй и четвертой модификаций практически одинаковы. Превращение второй модификации в третью происходит при температуре $84,2^\circ\text{C}$, а третьей в четвертую – при $32,3^\circ\text{C}$. Во избежание разрушения кристаллов нитрата аммония при охлаждении возникает необходимость заменить последовательные превращения модификаций $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$ на метастабильное превращение второй модификации в четвертую, минуя третью. В этом случае деформации кристаллов NH_4NO_3 будут минимальными, так как объем кристаллической решетки второй модификации составляет $163,7 \text{ \AA}^3$, а четвертой – $155,4 \text{ \AA}^3$. Для решения этой проблемы был выполнен большой объем исследований по определению влияния различных примесей на характер и последовательность модификационных превращений нитрата аммония. Установлено, что характер и последовательность модификационных превращений зависит от содержания влаги в расплаве и примесей сульфата аммония, фосфатов аммония и нитрата магния. Так, при охлаждении плава нитрата аммония, содержащего 0,04–0,08% H_2O , происходит замена последовательных превращений модификаций $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$ на метастабильный переход $\text{II} \rightarrow \text{IV}$, который осуществляется при температуре 50°C .

Аналогичное влияние на характер и последовательность модификационных превращений нитрата аммония оказывают примеси сульфата аммония, фосфатов аммония и нитрата магния. При содержании этих примесей в расплаве NH_4NO_3 0,5–2,0% в процессе охлаждения стабилизируется переход второй модификации в четвертую, минуя третью при температуре 50°C . При наличии этих добавок содержание влаги в расплаве может быть увеличено до 0,2–0,3%.

Это свойство аммонийной селитры широко используется в промышленной практике. При производстве гранулированной аммонийной селитры в состав ее растворов перед выпаркой вводят

соответствующие добавки, выпарку растворов проводят до концентрации 99,7–99,8%, гранулирование расплава осуществляют в грануляционных башнях, а охлаждение гранул – в аппаратах с кипящим слоем до температуры 40–50°C.

Аммонийная селитра хорошо растворима в воде, причем с повышением температуры растворимость резко возрастает. Влияние температуры на растворимость NH_4NO_3 характеризуется данными, представленными в табл. 24.

Таблица 24

Влияние температуры на растворимость NH_4NO_3

| Температура, °C | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 169,6 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Концентрация NH_4NO_3 , % | 54,3 | 65,5 | 74,1 | 80,8 | 86,3 | 91,1 | 95,0 | 97,9 | 99,2 | 100,0 |

Таким образом, при выпарке водные растворы NH_4NO_3 могут быть превращены в расплав, что существенно упрощает технологию ее получения за счет исключения стадий кристаллизации из растворов, фильтрации и сушки.

Аммонийная селитра обладает высокой гигроскопичностью, которая характеризуется данными, представленными в табл. 25.

Таблица 25

Зависимость гигроскопичности аммонийной селитры от температуры

| Температура, °C | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| Гигроскопическая точка, % | 75,3 | 66,9 | 59,4 | 52,5 | 48,4 |

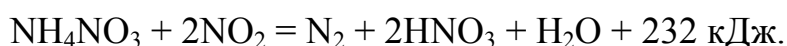
При относительной влажности воздуха выше гигроскопической точки аммонийная селитра поглощает влагу из воздуха и увлажняется. При изменении температуры происходит кристаллизация NH_4NO_3 из поверхностного раствора, благодаря чему частицы NH_4NO_3 срачиваются друг с другом, превращаясь из порошкообразного состояния в монолитную массу. Это явление называется слеживаемостью. Для борьбы со слеживаемостью необходима глубокая сушка продукта, упаковка во влагонепроницаемую тару и обработка поверхности частиц антислеживающими гидрофобными добавками.

Отрицательными свойствами аммонийной селитры являются низкая термическая устойчивость, пожаро- и взрывоопасность.

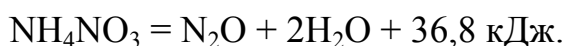
При нагревании выше 110°C аммонийная селитра медленно разлагается на аммиак и азотную кислоту по реакции



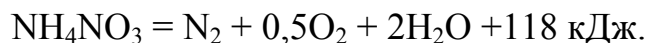
При 165°C потеря массы селитры не превышает 6 %/сут. При этом аммиак удаляется в газовую фазу, а азотная кислота накапливается в твердой и жидкой фазе и разлагается с выделением NO_2 , который вступает во взаимодействие с NH_4NO_3 по реакции



Эта реакция сильно экзотермична и приводит к образованию новых порций азотной кислоты и к разогреву массы. Таким образом, азотная кислота является катализатором разложения NH_4NO_3 , поэтому нельзя допускать ее накопления в массе селитры. При нагревании селитры до температуры 200–270°C протекает слабоэкзотермическая реакция



При резком повышении температуры, а также под воздействием детонаторов происходит взрывное разложение селитры по уравнению



Таким образом, аммонийная селитра является слабым взрывчатым веществом и на ее основе производят взрывчатые вещества – аммониты и аммонолы, представляющие собой смеси селитры с органическими веществами или с порошкообразным алюминием.

Все эти свойства необходимо учитывать при производстве аммонийной селитры, строго соблюдая технологический регламент, и не допускать нарушений правил хранения и транспортировки готового продукта.

Способы получения нитрата аммония. Основным способом получения нитрата аммония является нейтрализация азотной кислоты аммиаком по реакции



Сырьем для получения аммонийной селитры является азотная кислота 47–60%-ной концентрации и аммиак или аммиакосодержащие газы. В результате нейтрализации образуются водные растворы нитрата аммония, которые для получения твердого продукта

подвергаются выпарке. В процессе нейтрализации выделяется большое количество тепла, которое используется для выпарки растворов. Количество выделяющегося тепла зависит от концентрации азотной кислоты. При использовании чистых 100%-ных веществ тепловой эффект реакции составляет 144,9 кДж/моль. При использовании водных растворов азотной кислоты величина теплового эффекта уменьшается на теплоту разбавления 100%-ной азотной кислоты и теплоту растворения аммонийной селитры.

Зависимость теплоты нейтрализации от концентрации азотной кислоты представлена на рис. 38.

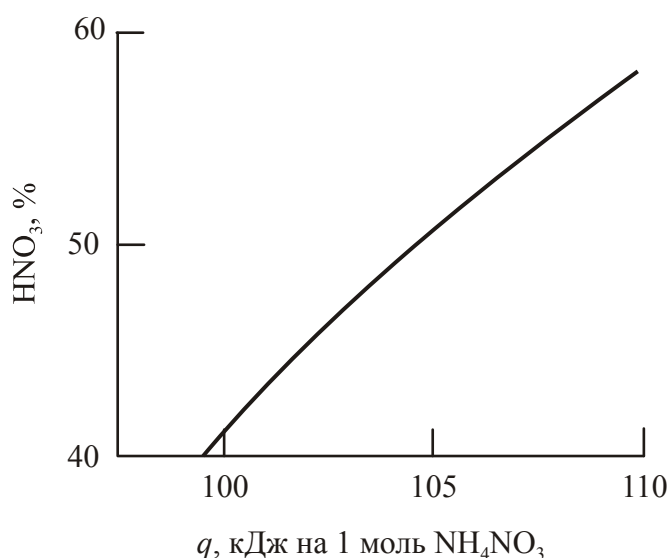


Рис. 38. Зависимость теплоты нейтрализации от концентрации азотной кислоты

С увеличением концентрации азотной кислоты количество выделяющегося тепла на единицу объема раствора возрастает, что позволяет испарять большее количество воды и получать более концентрированные растворы аммонийной селитры.

Зависимость концентрации растворов NH_4NO_3 , образующихся в нейтрализаторе при использовании теплоты нейтрализации на выпарку воды, от концентрации HNO_3 приведена на рис. 39.

Представленные данные показывают, что при использовании азотной кислоты с концентрацией выше 60% и подогреве исходных реагентов до 100°C и выше количество выделяющегося тепла достаточно для полного испарения воды и получения расплава селитры, что создает предпосылки для организации безупрочного

процесса производства аммонийной селитры. Однако в этих условиях в реакционной зоне развиваются температуры выше 200°C , что приводит к разложению азотной кислоты и селитры, а также к потерям связанного азота. Поэтому безударочные процессы практически не используются.

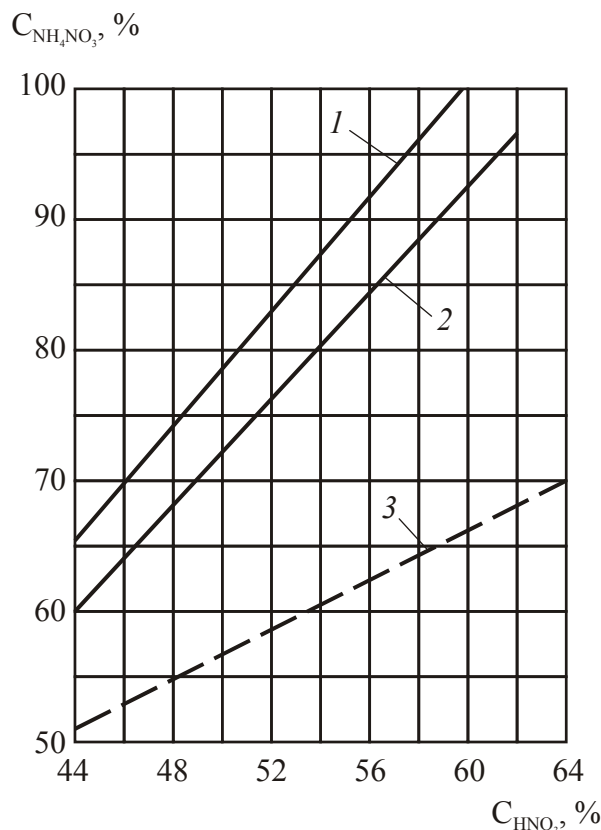


Рис. 39. Зависимость концентрации растворов NH_4NO_3 от концентрации азотной кислоты:

- 1 – температура компонентов 70°C ;
- 2 – температура компонентов 20°C ;
- 3 – без использования теплоты реакции

Отвод теплоты нейтрализации из реакционной зоны необходим не только для выпарки раствора, но и с целью предотвращения чрезмерного повышения температуры. Для решения этой проблемы был разработан реактор-нейтрализатор типа ИТН (использователь теплоты нейтрализации), в котором нейтрализация азотной кислоты осуществляется под атмосферным давлением в режиме кипения раствора. Конструкция аппарата ИТН представлена на рис. 40.

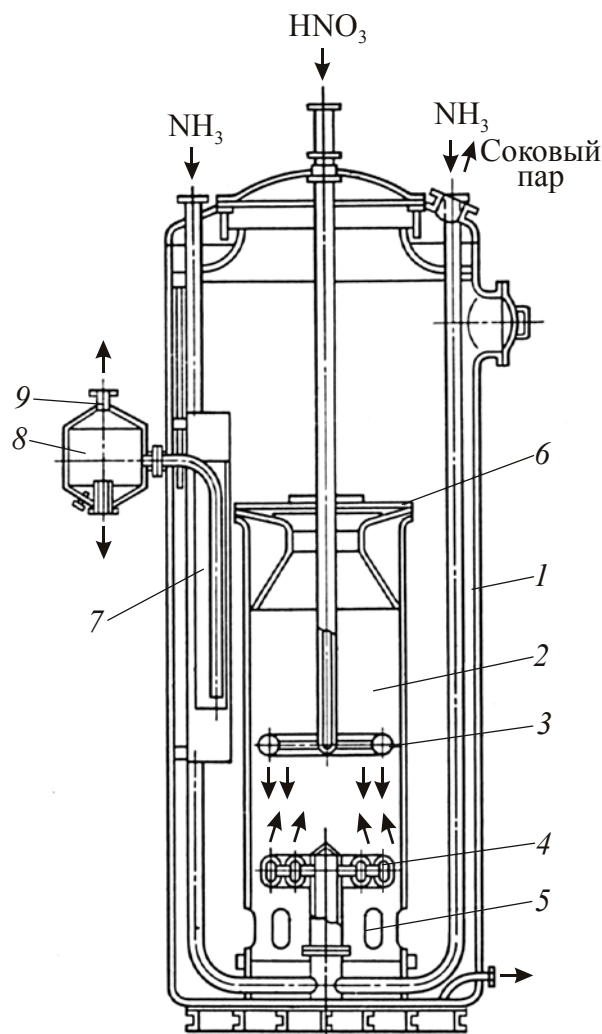


Рис. 40. Аппарат ИТН:

- 1 – корпус аппарата; 2 – реакционный стакан;
 3 – барботер азотной кислоты; 4 – барботер аммиака;
 5 – циркуляционные окна; 6 – завихритель;
 7 – гидрозатвор; 8 – сепаратор;
 9 – штуцер сокового пара

Аппарат ИТН представляет собой цилиндрический сосуд 1, в котором установлен реакционный стакан 2. Азотная кислота и аммиак подаются в барботеры 3 и 4, расположенные друг над другом. Барботеры обеспечивают встречную подачу реагентов в диспергированном состоянии.

При соприкосновении азотной кислоты с аммиаком происходит мгновенная реакция нейтрализации, сопровождающаяся большим выделением тепла. В результате этого раствор селитры

вскипает, в нем образуются пузырьки пара, создающие большую подъемную силу, под действием которой раствор селитры поднимается вверх и через крышку-завихритель 6 попадает в сепарационное пространство, где происходит отделение сокового пара от раствора. Раствор селитры по зазору между корпусом аппарата и реакционным стаканом опускается вниз и засасывается через отверстия 5 внутрь реакционного стакана, благодаря чему осуществляется интенсивная циркуляция раствора. Часть нейтрализованного раствора непрерывно выводится из аппарата ИТН через гидрозатвор 7 и сепаратор 8 и направляется на выпарку. Соковый пар под давлением 15–20 кПа выводится через штуцеры 9. Разработанный аппарат позволяет осуществлять процесс нейтрализации непрерывно в режиме кипения с максимальным использованием теплоты нейтрализации на выпарку воды, не опасаясь перегрева реакционной массы. С целью уменьшения потерь связанного азота с соковым паром процесс нейтрализации проводят с избытком азотной кислоты (2–3 г/л), так как давление паров HNO_3 над раствором NH_4NO_3 при ее избытке будет значительно меньше, чем давление паров NH_3 при избытке аммиака. При нейтрализации 47–49%-ной азотной кислоты в аппарате ИТН получают раствор NH_4NO_3 с концентрацией 62–65%. При использовании 54–57%-ной HNO_3 концентрация раствора NH_4NO_3 возрастает до 72–80%, а при концентрации HNO_3 58–60% образуется раствор NH_4NO_3 с концентрацией 89–92%. При этом температура сокового пара составляет соответственно 120, 130 и 160°C. Это позволяет использовать соковый пар в качестве греющего агента при выпарке раствора NH_4NO_3 в вакуум-выпарных аппаратах, благодаря чему достигается двукратное использование теплоты нейтрализации на выпарку воды.

Технологическая схема нейтрализации азотной кислоты с двукратным использованием теплоты нейтрализации представлена на рис. 41. По этой схеме азотная кислота с концентрацией 47–54% поступает в напорный бак 1, откуда через автоматический регулятор расхода направляется в аппарат ИТН 4.

Газообразный аммиак под давлением 200–300 кПа проходит сепаратор 3 и подогреватель 2 для предотвращения попадания в нейтрализатор жидкого аммиака и направляется в аппарат ИТН 4. Расход аммиака автоматически регулируется по величине рН раствора NH_4NO_3 на выходе из нейтрализатора так, чтобы

концентрация HNO_3 в нейтрализованном растворе составляла 2–3 г/л. Нейтрализованный раствор направляется на выпарку в вакуум-выпарной аппарат 6, где в качестве греющего агента используется соковый пар. Сокочный пар на выходе из аппарата ИТН загрязнен брызгами раствора аммонийной селитры, аммиаком или парами азотной кислоты. Поэтому он подвергается очистке в промывателе 5 с тремя ситчатыми тарелками, на которых уложены змеевики, охлаждаемые водой. При этом часть сокового пара конденсируется и на тарелках создается слой конденсата, барботируя через который соковый пар очищается от примесей. После выпарки в вакуум-выпарном аппарате концентрация раствора NH_4NO_3 возрастает до 82–92%, после чего он направляется на окончательную выпарку до состояния плава с концентрацией 99,7–99,8%, которая осуществляется свежим паром. Перед окончательной выпаркой раствор NH_4NO_3 проходит донейтрализатор 7, где осуществляется полная нейтрализация HNO_3 аммиаком и поддерживается избыток аммиака 0,1 г/л, так как на стадии окончательной выпарки наличие свободной азотной кислоты недопустимо.

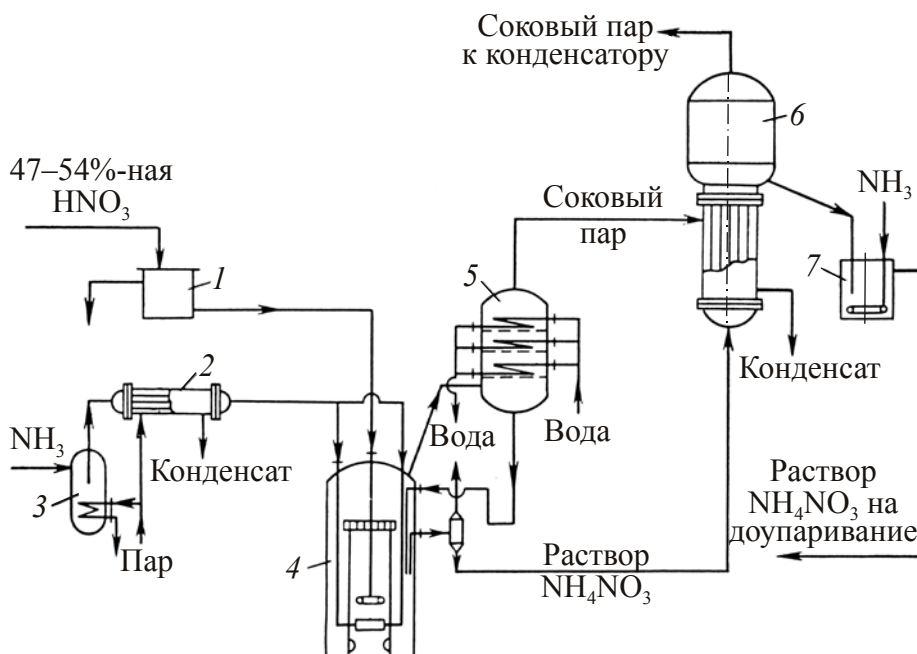


Рис. 41. Схема нейтрализации азотной кислоты с двукратным использованием теплоты нейтрализации:

- 1 – напорный бак азотной кислоты; 2 – подогреватель аммиака;
3 – сепаратор; 4 – аппарат ИТН; 5 – промыватель сокового пара;
6 – вакуум-выпарной аппарат; 7 – донейтрализатор

Описанная схема используется в том случае, если концентрация азотной кислоты не превышает 54%.

В современных схемах производства аммонийной селитры используется азотная кислота с концентрацией 58–60%. При этом в аппарате ИТН образуется раствор NH_4NO_3 с концентрацией 89–92%, поэтому использовать соковый пар для окончательной выпарки раствора невозможно, после очистки он выбрасывается в атмосферу. Использовать соковый пар в качестве греющего агента в других производствах также не представляется возможным, так как он загрязнен брызгами раствора NH_4NO_3 и парами азотной кислоты, что приводит к коррозии оборудования.

При использовании в качестве нейтрализующего агента не 100%-ного аммиака, а аммиаксодержащих газов соковый пар содержит большое количество неконденсирующихся инертных газов, поэтому применение его в качестве греющего агента также невозможно, после очистки от примесей он тоже выбрасывается в атмосферу.

Выпарка растворов аммонийной селитры. Для получения высококачественной аммонийной селитры на стадии выпарки необходимо добиться полного испарения воды так, чтобы остаточное содержание влаги в расплаве не превышало 0,2–0,3%. Эта задача не может быть решена в выпарных аппаратах с восходящей пленкой, так как в них упариваемый раствор и образовавшийся вторичный пар движутся прямотоком в виде парожидкостной смеси, имеющей кольцевую структуру: сплошная жидкая пленка на стенках труб (восходящая пленка), а в центре паровой «стержень», несущий большое количество брызг. По мере движения парожидкостной смеси по высоте труб происходит выравнивание концентраций NH_4NO_3 в паровой и жидкой фазе, поэтому движущаяся сила процесса уменьшается.

Для полного испарения воды необходимо обеспечить более организованное протекание массообмена при выпарке, что может быть достигнуто в выпарных аппаратах с падающей пленкой и противоточным движением жидкой и паровой фаз.

Для решения этой задачи разработана конструкция комбинированного выпарного аппарата, работающего под атмосферным давлением (рис. 42).

Комбинированный выпарной аппарат состоит из трех частей: очистной I, трубчатой II и концентрационной III.

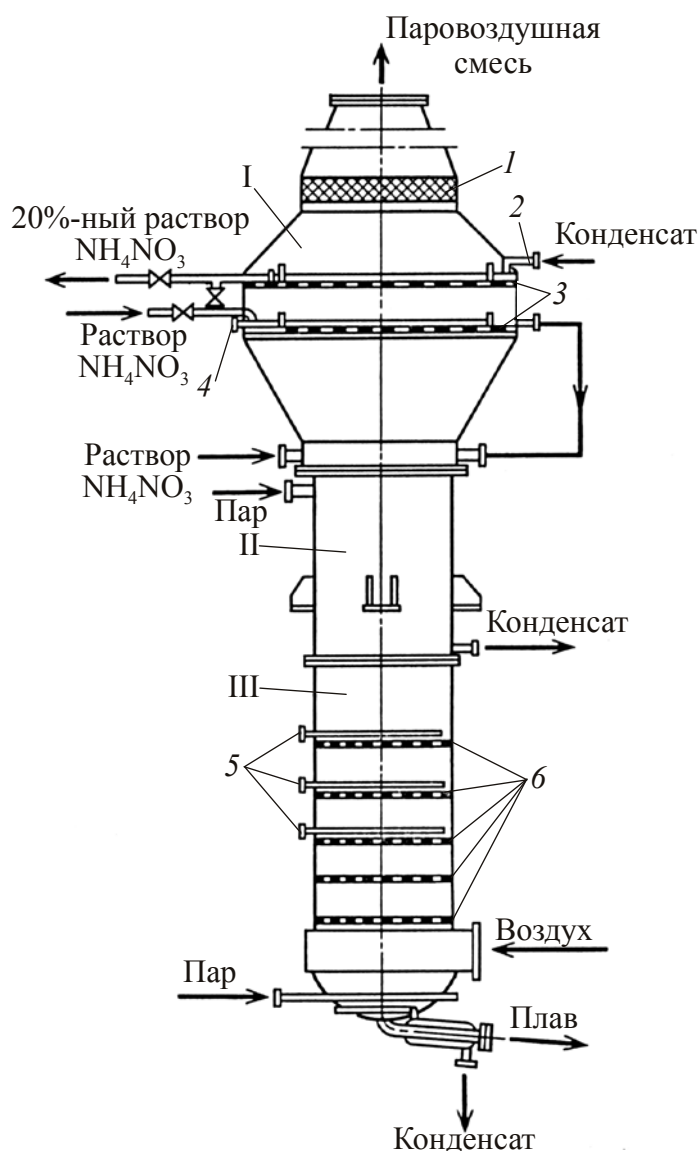


Рис. 42. Комбинированный выпарной аппарат:

- I – очистная часть; II – трубчатая часть;
 III – концентрационная часть; 1 – сетчатый отбойник;
 2 – штуцер для ввода конденсата; 3 – очистные тарелки;
 4, 5 – змеевики; 6 – ситчатые провальные тарелки

Раствор аммонийной селитры с концентрацией не ниже 87% по обогреваемому коллектору поступает в трубчатую часть выпарного аппарата и стекает вниз по трубкам в виде тонкой пленки. В межтрубное пространство подается водяной пар под давлением 1,4 МПа и с температурой 180–185°C. В трубчатой части концентрация раствора возрастает до 99%. Для окончательного испарения воды плав NH_4NO_3 поступает в нижнюю концентрационную

часть аппарата, где установлено пять ситчатых тарелок провального типа. Под нижнюю тарелку вентилятором нагнетается воздух, нагретый в теплообменнике до 185°C. Горячий воздух барботирует через слой расплава на тарелках, захватывает влагу и попадает в трубчатую часть, где поднимается вверх противотоком стекающему раствору.

В концентрационной части образуется плав, содержащий 99,7–99,8% NH_4NO_3 , который направляется на гранулирование. Паровоздушная смесь из трубчатой части аппарата содержит большое количество брызг раствора селитры, пары азотной кислоты и аммиак, поэтому она направляется на очистную часть аппарата, в которой установлено две-три ситчатые тарелки. На верхнюю тарелку подается паровой конденсат, а с нижней тарелки отводится раствор NH_4NO_3 с концентрацией ~20%, который подается на выпарку. Очищенная паровоздушная смесь выбрасывается в атмосферу. Описанные аппараты имеют производительность от 15 до 60 т/ч, работают стабильно и позволяют получать плавы селитры с остаточным содержанием влаги 0,2–0,3%.

Во избежание возникновения аварийных ситуаций при выпарке нельзя допускать повышения температуры в трубчатой и концентрационной частях выше 180°C.

Гранулирование плава аммонийной селитры. В настоящее время все минеральные удобрения выпускаются только в гранулированном виде с размером гранул от 1 до 4 мм. Основным промышленным методом гранулирования аммонийной селитры является разбрызгивание плава NH_4NO_3 в виде мелких капель навстречу потоку охлаждающего воздуха в грануляционных башнях различной конструкции. Схема процесса гранулирования представлена на рис. 43.

Плав аммонийной селитры, содержащий 99,5–99,7% NH_4NO_3 , с температурой 175–180°C из выпарного аппарата поступает в буферный бак 1, фильтруется от механических примесей в фильтрах 2, после чего с помощью коллектора 3 направляется в грануляторы 4, установленные в верхней части башни 5 и разбрызгивающие плав в виде мелких капель. Башня имеет цилиндрическую или прямоугольную форму и конусное разгрузочное днище. Наибольшее применение получили круглые железобетонные башни диаметром 12–16 м и высотой 30–35 м, а также металлические башни прямоугольного сечения с размером в плане 11×8 м и высотой 50 м.

Через башни с помощью хвостовых вентиляторов просасывается охлаждающий воздух со скоростью 1,5–2,0 м/с.

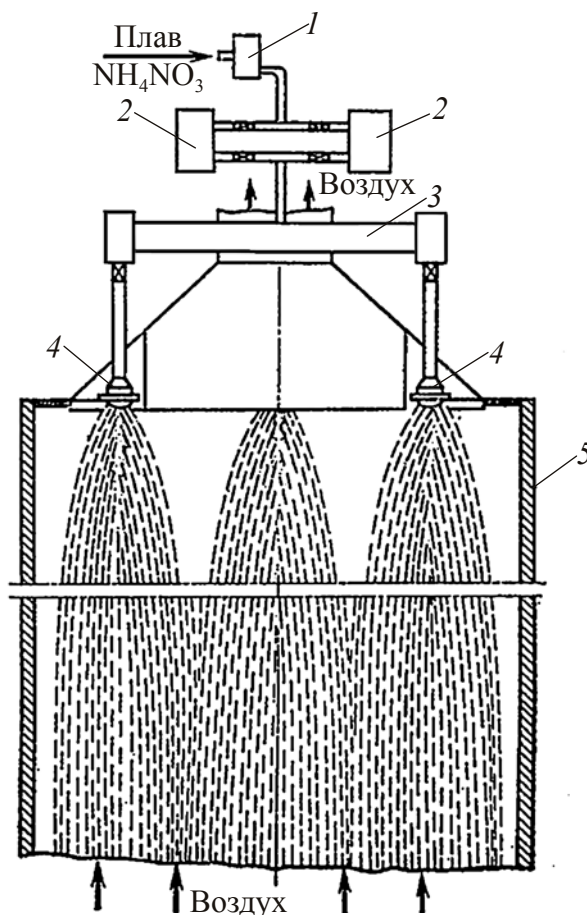


Рис. 43. Схема процесса гранулирования:
 1 – буферный бак; 2 – фильтры плава;
 3 – коллектор-распределитель плава;
 4 – грануляторы; 5 – грануляционная башня

Основными аппаратами, определяющими форму и размер получаемых гранул, являются грануляторы. В современных схемах производства гранулированной аммонийной селитры используются статические грануляторы леечного и трубчатого типа, конструкция которых представлена на рис. 44.

Принцип действия леечного гранулятора заключается в следующем. Плава из коллектора поступает в гранулятор по патрубку 1, проходит направляющий конус 2 и сетчатый фильтр 3, затем разбрызгивается с помощью перфорированного доньшка 5 с диаметром отверстий ~1 мм.

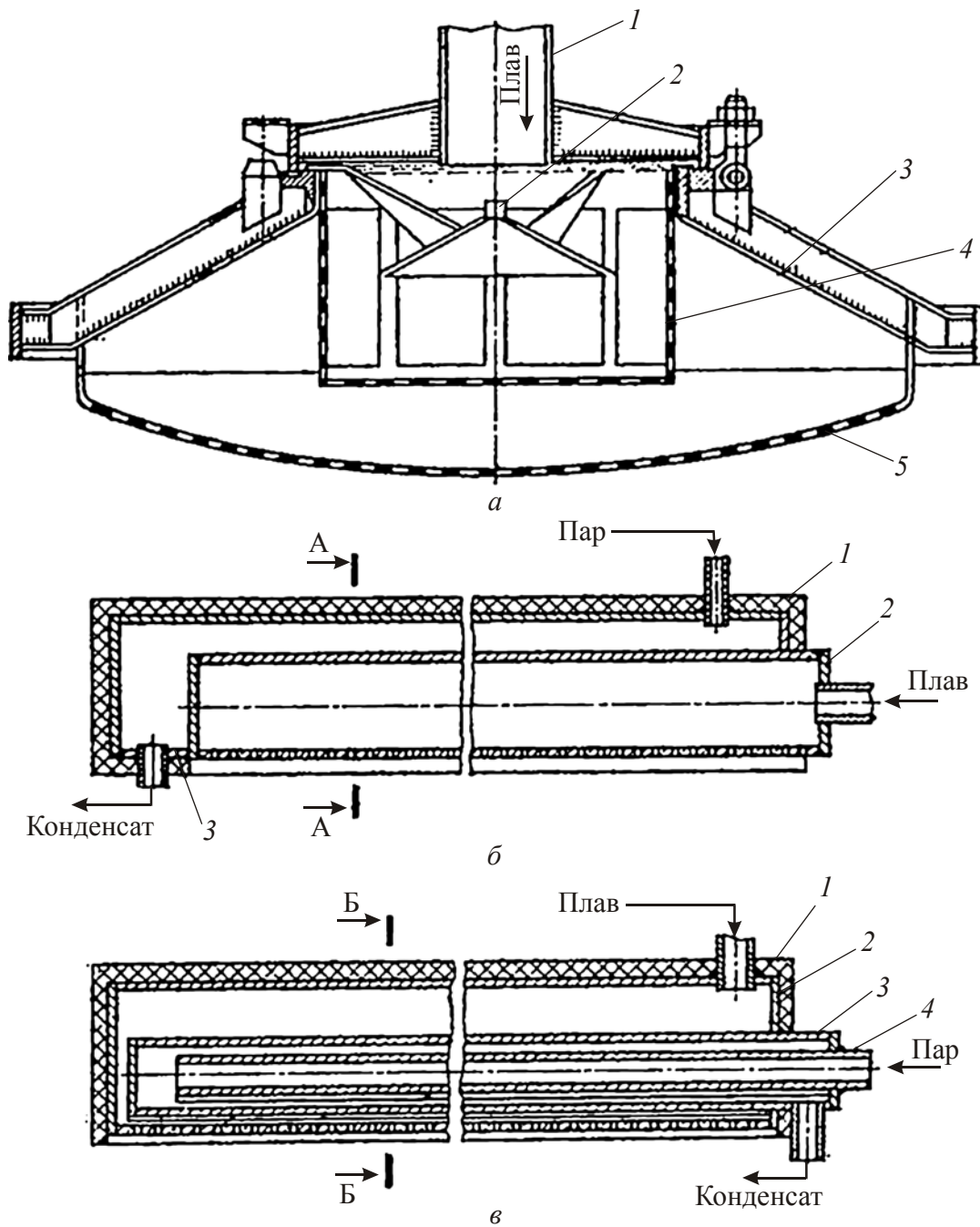


Рис. 44. Типы статических грануляторов:

а – леечный: 1 – патрубок для подачи плава;

2 – направляющий конус; 3 – корпус гранулятора;

4 – сетчатый фильтр; 5 – перфорированное днище;

б – трубчатый с внешним обогревом: 1 – изоляция;

2 – корпус гранулятора; 3 – обогревающая труба;

в – трубчатый с внутренним обогревом: 1 – изоляция; 2 – корпус гранулятора; 3 – греющая труба; 4 – патрубок для подвода пара

Под действием силы тяжести плав вытекает из отверстий в виде струй. Вытекающие струи приобретают волновой характер, амплитуда которого быстро нарастает, и струя распадается на капли диаметром 2–3 мм, которые падают вниз навстречу охлаждающему воздуху. За время полета по высоте башни капли расплава кристаллизуются и охлаждаются до температуры 90–125°C. Окончательное охлаждение гранул до температуры 40–45°C осуществляется воздухом в аппаратах с кипящим слоем, расположенным в нижней части грануляционных башен.

Температура охлаждения гранул в кипящем слое определяется температурой фазового перехода второй кристаллической модификации в четвертую, которая в присутствии кондиционирующих добавок происходит при 50°C.

Для уменьшения слеживаемости охлажденные гранулы подвергаются поверхностной обработке антислеживающими добавками, в качестве которых используются высокомолекулярные органические соединения гетерополярной структуры – органические кислоты и их соли, органические амины с длиной углеводородного радикала C_{12} – C_{20} . Механизм действия этих добавок заключается в том, что они адсорбируются на поверхности гранул полярной головкой, а аполярный углеводородный радикал обволакивает поверхность гранул тонкой пленкой и делает ее гидрофобной. Поверхностная обработка гранул осуществляется во вращающихся барабанах путем напыления водных растворов ПАВ на поверхность гранул с помощью форсунок. Расход ПАВ составляет 300–500 г/т продукта.

Технологическая схема производства аммонийной селитры.

Аппаратурно-технологическое оформление производства аммонийной селитры зависит от концентрации применяемой азотной кислоты. В старых схемах, использующих азотную кислоту с концентрацией 47–49%, нейтрализация кислоты осуществлялась в аппаратах ИТН, а выпарка растворов производилась в три ступени с использованием на первой стадии в качестве греющего агента сокового пара из аппарата ИТН. Схема была весьма громоздкой, а единичная мощность установки составляла 150–250 тыс. т/год.

В 60–70-х гг. XX в. были разработаны и внедрены в промышленную практику крупнотоннажные агрегаты синтеза аммиака и азотной кислоты, позволяющие повысить концентрацию получае-

мой азотной кислоты до 58–60%. Это создало благоприятные предпосылки для разработки крупнотоннажных агрегатов производства аммонийной селитры АС-67 и АС-72 с единичной мощностью 450–500 тыс. т/г. При разработке и внедрении этих агрегатов были учтены последние достижения науки и техники в области повышения качества аммонийной селитры, что позволило выпускать практически неслеживающийся продукт с минимальным загрязнением окружающей среды. В обоих агрегатах в качестве исходного сырья используется азотная кислота с концентрацией 58–60%, выпарка растворов осуществляется в одну ступень в комбинированных выпарных аппаратах. Для повышения качества продукта предусмотрено введение в его состав кондиционирующих добавок, а для уменьшения загрязнения окружающей среды – глубокая очистка промышленных выбросов. Эти агрегаты отличаются друг от друга только компоновкой оборудования. Наиболее совершенным из них является агрегат АС-72, технологическая схема которого представлена на рис. 45.

Раствор азотной кислоты с концентрацией 58–60% подогревается соковым паром в подогревателе 1 до температуры 70–80°C, смешивается с кондиционирующими добавками (серной и фосфорной кислотой) и направляется в аппарат ИТН-72 3. Газообразный аммиак подогревается в подогревателе 2 до температуры 120–130°C и также направляется в аппарат ИТН, где происходит нейтрализация азотной кислоты при температуре 155–165°C. Образовавшийся раствор нитрата аммония с концентрацией NH_4NO_3 89–92% и концентрацией HNO_3 2–5 г/л подвергается донейтрализации аммиаком в донейтрализаторе 5 и направляется в комбинированный выпарной аппарат 6, в нижнюю часть которого при помощи воздуходувки 27 подается воздух, подогретый в подогревателе 4 до 185°C. В комбинированном выпарном аппарате осуществляется полное испарение воды с получением плава селитры, содержащего 99,7–99,8% NH_4NO_3 .

Плав нитрата аммония проходит донейтрализатор 7, фильтры 8 и поступает в бак 9, откуда погружным насосом 10 перекачивается в напорный бак 13, установленный наверху грануляционной башни 18. Из напорного бака 13 плав поступает в три леечных виброгранулятора 14, установленных в верхней части прямоугольной (8×11 м) грануляционной башни 18 высотой 50–55 м.

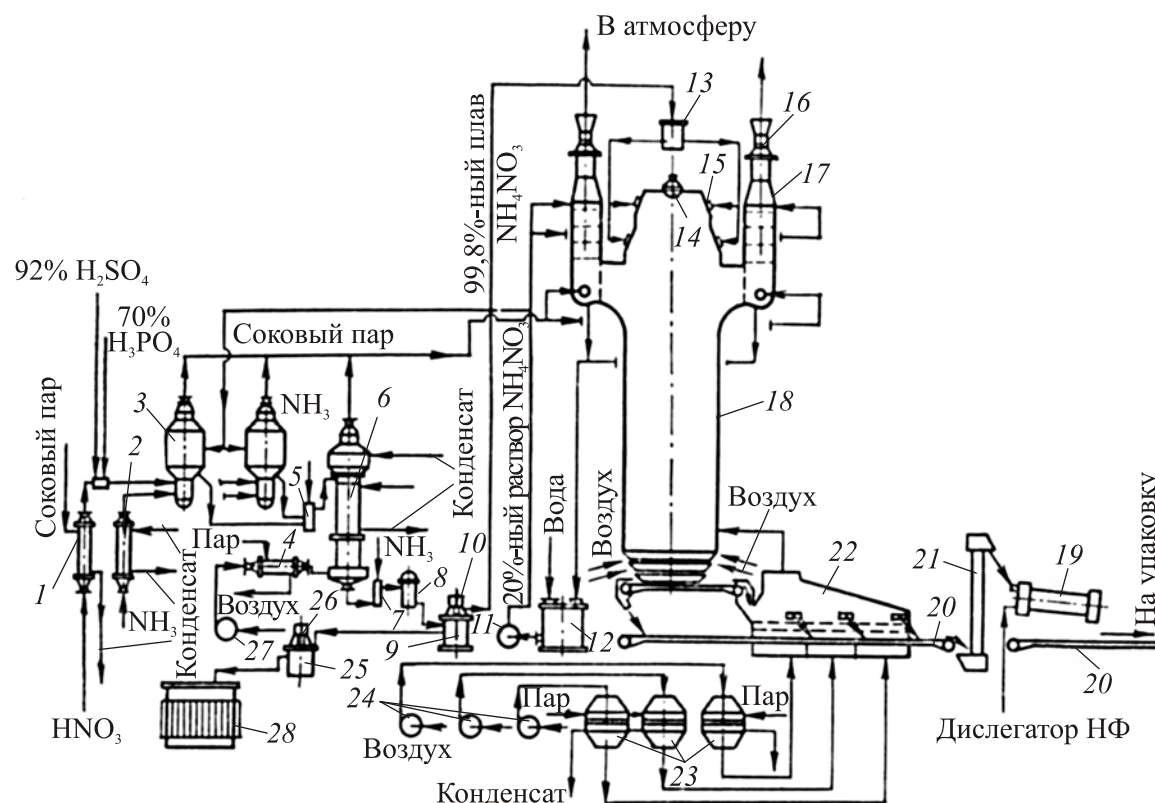


Рис. 45. Схема производства аммиачной селитры в агрегате АС-72:

- 1 – подогреватель азотной кислоты; 2 – подогреватель аммиака; 3 – аппарат ИТН; 4 – подогреватель воздуха;
 5, 7 – донейтрализатор; 6 – комбинированный выпарной аппарат; 8 – фильтр плава; 9 – бак плава;
 10 – погружной насос; 11 – насос; 12 – сборник раствора NH_4NO_3 ; 13 – напорный бак плава; 14, 15 – грануляторы;
 16 – хвостовой вентилятор; 17 – промывные скрубберы; 18 – грануляционная башня; 19 – кондиционер гранул;
 20 – транспортер; 21 – элеватор; 22 – охладитель гранул; 23 – подогреватели воздуха; 24 – вентиляторы;
 25 – дренажный сборник плава; 26 – насос; 27 – воздуходувка; 28 – буферная емкость

Охлаждающий воздух в количестве 500 тыс. м³/ч засасывается в башню через зазоры в конической части башни с помощью хвостовых вентиляторов 16 и после очитки от пыли в скрубберах 17 выбрасывается в атмосферу. За время полета гранулы охлаждаются до 90–120°C. Гранулированный нитрат аммония из грануляционной башни конвейером 20 подается в выносной охладитель кипящего слоя 22, состоящий из трех секций с независимой подачей воздуха в каждую секцию с помощью вентиляторов 24. В каждой секции предусмотрено регулирование температуры охлаждающего воздуха с помощью теплообменников 23.

Охлажденные гранулы с помощью элеватора 21 поступают во вращающийся барабан 19, где с помощью форсунок опрыскиваются антислеживающими добавками. Обработанные гранулы нитрата аммония подаются на упаковку.

В агрегате АС-72 установлено два аппарата ИТН-72 производительностью по готовому продукту 30 т/ч каждый. Аппараты состоят из реакционной и сепарационной частей. Диаметр реакционной части составляет 1,6 м; диаметр реакционного стакана – 1,2 м; высота – 4,2 м; диаметр сепарационной части – 3,8 м; общая высота аппарата – 10 м. В сепарационной части установлены четыре колпачковые тарелки и брызгоуловитель. На верхнюю тарелку подается конденсат сокового пара, на вторую снизу – 20–25%-ный кислый раствор NH_4NO_3 , образующийся в промывном скруббере 17. В сепарационной части осуществляется очистка сокового пара от аммиака, брызг раствора NH_4NO_3 и азотной кислоты. Окончательная очистка сокового пара осуществляется в скрубберах 17, установленных в верхней части грануляционной башни.

Комбинированный выпарной аппарат имеет производительность 60 т/ч. Он состоит из трех частей – трубчатой, концентрационной и сепарационной. Диаметр трубчатой части 2,8 м; высота – 6,4 м, поверхность теплообмена – 710 м²; диаметр концентрационной части – 2,8 м; высота – 6 м. В концентрационной части установлено пять ситчатых тарелок, обогреваемых глухим паром. Под нижнюю тарелку нагнетается горячий воздух с температурой 185°C.

Верхняя очистная часть имеет диаметр 3,8 м и высоту 3,5 м. В ней установлены две ситчатые тарелки, которые орошаются па-

ровым конденсатом и раствором NH_4NO_3 из скрубберов 17. В сепарационной части происходит предварительная очистка паровоздушной смеси от брызг раствора NH_4NO_3 , аммиака и паров азотной кислоты. Окончательная очистка происходит в скрубберах 17 совместно с запыленным воздухом, выделяющимся из грануляционных башен. Все технологическое оборудование изготавливается из стали марки 08Х22Н6Т.

Производство аммонийной селитры оказывает минимальное техногенное воздействие на окружающую среду. Твердые и жидкие отходы в этом производстве отсутствуют. Единственным источником загрязнения окружающей среды являются газообразные отходы – соковый пар из аппаратов ИТН, паровоздушная смесь из комбинированного выпарного аппарата и охлаждающий воздух из грануляционных башен. Они содержат в своем составе брызги раствора NH_4NO_3 , пары азотной кислоты, аммиак, пыль и аэрозольные частицы NH_4NO_3 . Объем этих отходов весьма велик. Так, количество воздуха, подаваемого в выпарной аппарат, составляет 25 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$, в грануляционную башню – 500–550 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$.

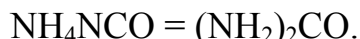
Поэтому основным способом очистки выхлопных газов является абсорбционный способ, основанный на поглощении вредных примесей водой или слабыми растворами NH_4NO_3 . Сокковый пар и паровоздушная смесь проходят предварительную очистку в сепарационных частях аппарата ИТН и выпарного аппарата, после чего объединяются с отработанным воздухом, выходящим из грануляционной башни, и направляются в промывные скрубберы 17, которые орошаются паровым конденсатом. Образовавшийся слабый раствор NH_4NO_3 собирается в сборниках 12 и циркуляционными насосами 11 возвращается на орошение скрубберов.

Часть этого раствора подается на орошение в сепарационные части аппарата ИТН и выпарного аппарата, а затем на выпарку. С учетом большого объема отходящих газов в верхней части башни установлено шесть промывных скрубберов, снабженных хвостовыми вентиляторами, которые просасывают воздух через грануляционную башню.

Для более глубокой очистки отходящих газов от аэрозолей в современных схемах дополнительно устанавливаются тонковолокнистые фильтры. После такой очистки отходящие газы выбрасываются в атмосферу.

ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА

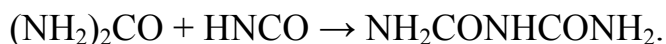
Свойства карбамида. Карбамид (техническое название – мочеви́на) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ является полным амидом угольной кислоты. Как химическое соединение он открыт И. Руэллем в 1773 г. Впервые получен Ф. Велером в 1828 г. путем изомеризации цианата аммония:



Чистый карбамид представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления $132,7^\circ\text{C}$. При нагревании до температуры плавления карбамид разлагается с выделением аммиака по схеме



Образовавшаяся изоциановая кислота вступает во взаимодействие с карбамидом с образованием биурета



Биурет является вредной примесью в карбамиде, используемом в качестве удобрения, так как он токсичен для растений, поэтому его содержание в карбамиде лимитируется и не должно превышать 0,6–0,9%. Карбамид хорошо растворяется в воде, причем с повышением температуры его растворимость резко возрастает, что подтверждается данными, представленными в табл. 26.

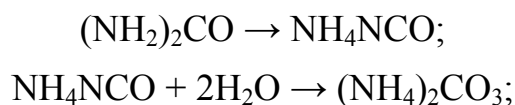
Таблица 26

Зависимость растворимости карбамида от температуры

| Температура, $^\circ\text{C}$ | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 132,7 |
|-------------------------------|------|-------|------|------|------|-------|-----|-------|
| Растворимость, % | 40,0 | 51,14 | 62,3 | 71,1 | 79,4 | 87,89 | 90 | 100 |

Следовательно, из водных растворов карбамида можно испарить всю влагу и перевести раствор карбамида в расплав. Это свойство широко используется в технологии.

В водных растворах карбамид достаточно устойчив до температуры 80°C . Выше этой температуры он разлагается по следующей схеме:





Таким образом, при нагревании разбавленных водных растворов карбамид полностью разлагается на аммиак и диоксид углерода.

Карбамид является слабым основанием, поэтому с кислотами он образует солеобразные соединения – нитрат карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \times \times \text{HNO}_3$ и фосфат карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. С солями карбамид образует комплексные соединения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; $\text{CaSO}_4 \times \times 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, которые могут использоваться в качестве удобрений.

Карбамид является самым концентрированным безбалластным азотным удобрением. Он содержит 46,6% азота, который легко усваивается растениями. Как удобрение карбамид имеет преимущества перед нитратом аммония. Он содержит больше азота, не взрывоопасен, менее гигроскопичен (гигроскопическая точка при 20°C составляет 80%), медленнее вымывается из почвы и не так сильно слеживается.

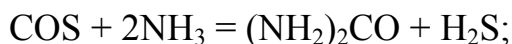
В то же время себестоимость единицы азота в карбамиде при выпуске на крупных заводах меньше, чем в аммонийной селитре, поэтому по масштабам производства среди азотных удобрений он занимает первое место. Карбамид находит широкое применение в других отраслях народного хозяйства. Он используется в качестве кормовой протеиновой добавки для животных, для производства искусственных смол, пластических масс, клеев, лаков, фармацевтических препаратов, гербицидов и др. Поэтому производство карбамида развивается бурными темпами и составляет сотни миллионов тонн в год.

Физико-химические основы синтеза карбамида. В литературе описано несколько способов синтеза карбамида с использованием различных источников сырья:

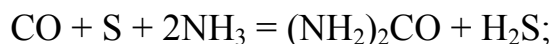
– из фосгена и аммиака по реакции



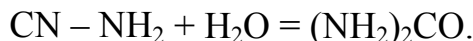
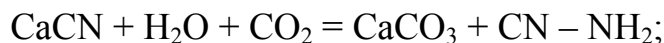
– сероксида углерода и аммиака по реакции



– оксида углерода (II), серы и аммиака в среде метанола при температуре 60°C и давлении 2–3 МПа:

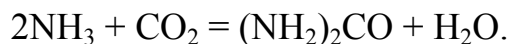


– цианамид кальция при разложении его в кислой среде по реакциям:



Однако эти методы не нашли промышленного применения из-за дефицитности сырья, а также по экономическим и экологическим показателям.

Единственным промышленным способом синтеза карбамида является способ, разработанный русским химиком А. И. Базаровым в 1868 г. Этот способ основан на взаимодействии диоксида углерода с аммиаком по реакции



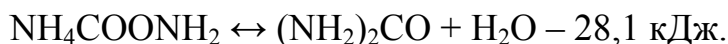
С момента открытия этого способа до его промышленного освоения прошло более 50 лет. Это связано с тем, что в тот период отсутствовало промышленное производство аммиака и не были изучены физико-химические основы процесса. Первая промышленная установка синтеза аммиака была построена в Германии в 1912 г.

Начиная с этого периода немецкие ученые Фихтер и Беккер провели детальные исследования процесса синтеза карбамида и установили оптимальные технологические параметры процесса синтеза. На основании этих исследований первая промышленная установка синтеза карбамида была построена в Германии в 1922 г., после чего началось интенсивное развитие этого производства во многих странах мира. В СССР первая установка по синтезу карбамида была построена в 1935 г. Дальнейшее развитие этого производства осуществлялось путем укрупнения единичной мощности агрегатов, оптимизации технологических параметров и совершенствования конструкции оборудования. Единичная мощность современных агрегатов составляет 1500–2000 т/сут и имеет тенденцию к дальнейшему увеличению.

Процесс синтеза карбамида состоит из двух стадий. Вначале из оксида углерода (IV) и аммиака образуется карбамат аммония по реакции



затем происходит его дегидратация



Первая реакция сильно экзотермична, практически необратима и при повышенных давлениях и температурах протекает с большой скоростью почти до конца. Вторая реакция, определяющая выход карбамида, обратима и сопровождается поглощением тепла. Поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье, для увеличения выхода продукта ее необходимо осуществлять при повышенных температурах и выводить из реакционной смеси воду. При одновременном протекании обеих стадий процесса тепловой эффект первой реакции значительно превышает эндотермический эффект дегидратации карбамата аммония, поэтому суммарный процесс образования карбамида является экзотермическим, причем количество выделяющегося тепла обеспечивает разогрев реакционной смеси до оптимальной температуры синтеза. В практических условиях выход карбамида зависит от температуры, давления, соотношения реагирующих компонентов, времени взаимодействия и некоторых других параметров.

Первой стадией синтеза карбамида является образование карбамата аммония. Карбамат аммония при обычных условиях представляет собой твердое вещество с температурой плавления 152°C. В результате многочисленных исследований было установлено, что образование карбамида из карбамата аммония происходит только в жидкой фазе. Следовательно, минимальная температура синтеза карбамида должна соответствовать температуре плавления карбамата аммония, т. е. составлять 152°C. Карбамат аммония является термически неустойчивым продуктом и при повышении температуры разлагается с выделением NH_3 и CO_2 . Зависимость давления паров над карбаматом аммония от температуры характеризуется данными, представленными в табл. 27.

Таблица 27

**Зависимость давления паров
над карбаматом аммония от температуры**

| | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|-------|------|------|------|
| Температура, °C | 20 | 50 | 100 | 132 | 152 | 205 |
| Давление пара, МПа | 0,0117 | 0,0658 | 0,842 | 3,84 | 8,33 | 26,0 |

Таким образом, минимальные температура и давление синтеза карбамида составляют соответственно 152°C и 8,33 МПа. Однако при такой температуре выход карбамида и скорость протекания

реакции очень малы, что обуславливает необходимость ведения процесса при более высоких температурах. Зависимость выхода карбамида от температуры при различном соотношении компонентов представлена на рис. 46. На кривой зависимости выхода карбамида от температуры наблюдается максимум при температуре 220°C. С дальнейшим увеличением температуры выход карбамида снижается за счет протекания побочных реакций.

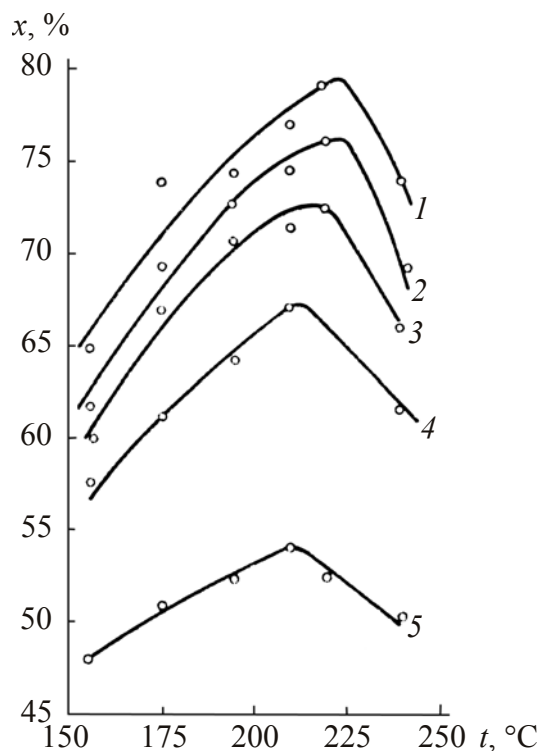


Рис. 46. Зависимость равновесной степени превращения карбамата аммония в карбамид от температуры при различных L :
 $1 - L = 8$; $2 - L = 6$; $3 - L = 4$; $4 - L = 3$; $5 - L = 2$.
 L – соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$

Отсюда следует, что оптимальная температура синтеза должна составлять 220°C. Однако при такой температуре давление паров над плавом карбамата аммония очень высокое и составляет ~35 МПа. Кроме того, плав карбамата аммония вызывает интенсивную коррозию оборудования. Поэтому оптимальная температура синтеза составляет 180–200°C. При такой температуре давление паров над плавом карбамата аммония составляет 18–20 МПа, поэтому в большинстве случаев это давление считается оптимальным.

Кроме температуры и давления, выход карбамида зависит от соотношения реагирующих компонентов, причем для увеличения выхода продукта по одному из компонентов в реакционной смеси берут избыток другого компонента. В данном случае избыток CO_2 практически не влияет на выход карбамида, так как CO_2 практически не растворяется в расплаве и полностью переходит в газовую фазу, в то время как образование карбамида происходит только в жидкой фазе. При избытке аммиака выход карбамида по CO_2 существенно возрастает, что иллюстрируется данными, представленными на рис. 47. Такой характер зависимости объясняется тем, что избыточный аммиак связывает влагу, выделяющуюся при дегидратации карбамата аммония, в виде NH_4OH и смещает равновесие реакции вправо. Поэтому в практических условиях синтез карбамида проводят с избытком аммиака при соотношениях $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$, равных 2,8–4,5.

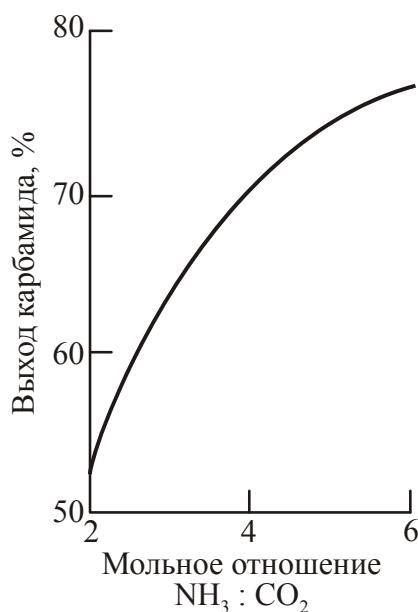


Рис. 47. Влияние избытка аммиака на равновесный выход карбамида

Наличие воды в реакционной смеси всегда приводит к снижению выхода карбамида, поэтому для компенсации вредного влияния воды приходится использовать больший избыток аммиака. Кроме указанных факторов, выход карбамида зависит также от времени взаимодействия, что иллюстрируется данными, представленными на рис. 48.

Представленные данные показывают, что с увеличением температуры возрастает скорость реакции, что приводит к уменьшению времени взаимодействия и, следовательно, к уменьшению размеров реактора. При температурах выше 180°C кривые выхода карбамида проходят через максимум. При дальнейшем увеличении времени взаимодействия выход карбамида снижается, что объясняется протеканием побочных реакций, приводящих к разложению карбамида. Оптимальное время взаимодействия составляет 45–60 мин. Таким образом, оптимальными условиями синтеза карбамида являются следующие:

- температура – $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$;
- давление – $18\text{--}20\text{ МПа}$;
- соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ – $4,0\text{--}4,5$;
- время взаимодействия – $50\text{--}60\text{ мин}$.

В этих условиях выход карбамида по CO_2 составляет $60\text{--}65\%$.

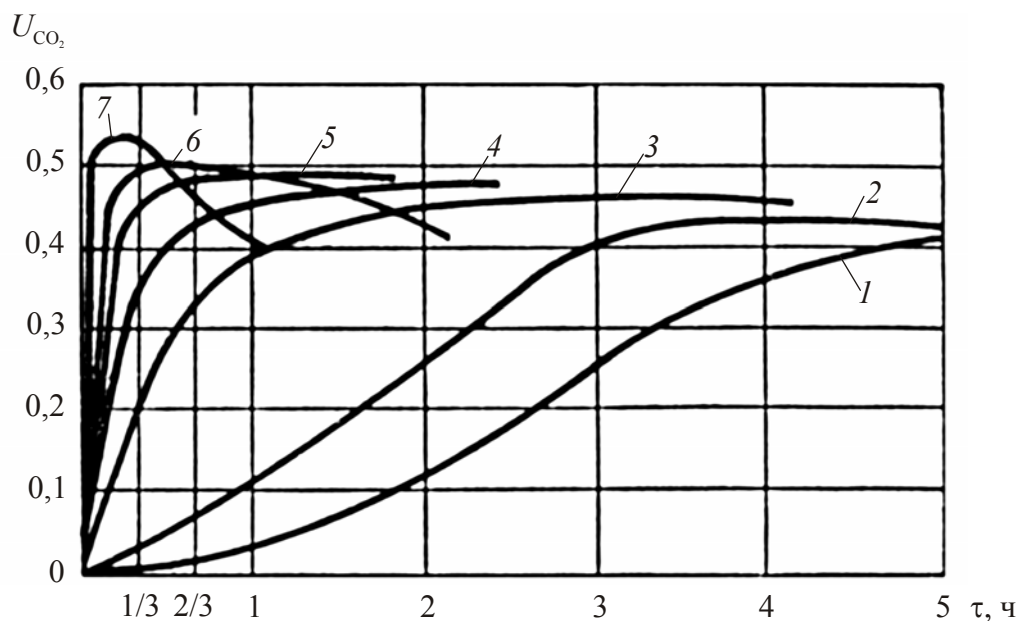
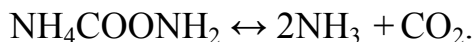


Рис. 48. Зависимость выхода карбамида по CO_2 от продолжительности процесса и температуры:
1 – 140°C ; 2 – 145°C ; 3 – 155°C ; 4 – 160°C ;
5 – 170°C ; 6 – 180°C ; 7 – 200°C

В результате синтеза образуется плав, состоящий из карбамида, карбамата аммония, избыточного аммиака и воды. Для выделения карбамида этот плав подвергается дистилляции при пониженных давлениях путем нагревания до температуры кипения.

В этих условиях происходит отгонка избыточного аммиака и разложение карбамата аммония на аммиак и CO_2 по реакции



После завершения процесса дистилляции образуется водный раствор карбамида с концентрацией 72–76%, который подвергается выпарке до состояния плава, содержащего 99,7–99,8% карбамида и не более 0,3% воды. Образовавшийся плав направляется на грануляцию, которая осуществляется в грануляционных башнях по схеме, аналогичной производству гранулированной аммонийной селитры.

Газы дистилляции, содержащие аммиак, CO_2 и водяной пар, направляются на дальнейшую переработку с получением других видов азотных удобрений или возвращаются в цикл синтеза.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ СИНТЕЗА КАРБАМИДА

Промышленные способы производства карбамида отличаются друг от друга не столько условиями синтеза, сколько методами улавливания и переработки газов дистилляции, содержащих аммиак и CO_2 . Поскольку процесс синтеза осуществляется с большим избытком аммиака, а выход карбамида по CO_2 не превышает 65–70%, количество газов дистилляции весьма велико и их переработка необходима не только с экологической, но и с экономической точки зрения.

По способам переработки газов дистилляции промышленные способы производства карбамида делятся на три группы: разомкнутые, полужамкнутые и замкнутые циклические.

В разомкнутых схемах дистилляция плава карбамида осуществляется в одну ступень путем понижения давления до атмосферного и нагревания до температуры кипения. Образовавшиеся газы дистилляции направляют на получение других видов удобрений – нитрата, сульфата или фосфатов аммония путем поглощения соответствующими кислотами. В этом случае количество получаемых удобрений намного превышает количество производимого карбамида – на 1 т карбамида образуется от 5 до 8 т NH_4NO_3 или других удобрений. В полужамкнутых схемах дистилляцию плава карбамида осуществляют в две ступени.

На первой ступени давление снижают с 20 до 2 МПа. При этом из плава происходит, главным образом, отгонка аммиака, который конденсируют и возвращают в цикл. На второй ступени давление снижают до атмосферного. При этом происходит полная отгонка аммиака и разложение карбамата аммония. Газы дистиляции второй ступени перерабатывают на другие виды удобрений. В этом случае количество получаемых удобрений уменьшается в 2–3 раза, однако их объем все-таки превышает количество производимого карбамида. Поэтому в современных крупнотоннажных агрегатах производства карбамида разомкнутые и полузамкнутые схемы не применяются. В современных схемах синтез карбамида осуществляется по замкнутым циклическим схемам, в которых газы дистиляции полностью возвращаются в цикл синтеза. Рециркуляцию газов дистиляции осуществляют двумя методами – в виде газов (схемы с газовым рециклом) и в виде концентрированных растворов углеаммонийных солей (схемы с жидкостным рециклом). В схемах с газовым рециклом требуется сжатие газов дистиляции до давления синтеза. При этом в компрессоре может образовываться твердый карбамат аммония, что вызывает его поломку. Чтобы избежать этого, необходимо перед сжатием разделять газы дистиляции на аммиак и CO_2 , что сильно усложняет схему. Поэтому наибольшее применение в современных агрегатах синтеза карбамида получили схемы с полным жидкостным рециклом, в которых газы дистиляции поглощаются водой и возвращаются в цикл синтеза в виде концентрированного раствора углеаммонийных солей. Различными фирмами разработано и используется большое количество таких схем, отличающихся друг от друга аппаратным оформлением. В качестве примера рассмотрим технологическую схему синтеза карбамида с полным жидкостным рециклом фирмы «Стамикарбон» (рис. 49).

Исходным сырьем для синтеза карбамида являются жидкий аммиак и диоксид углерода, получаемый на стадии регенерации поглотительного раствора при очистке конвертированного газа от оксидов углерода в производстве аммиака. Диоксид углерода содержит 2–2,5% примесей растворенных газов – азота, водорода, метана и др. Эти примеси не участвуют в реакции образования карбамида и снижают парциальные давления NH_3 и CO_2 , поэтому их содержание должно быть минимальным.

Наиболее вредными примесями являются горючие газы – водород, метан и оксид углерода, так как они образуют взрывоопасные смеси с кислородом, который подается в колонну синтеза в качестве ингибитора коррозии. Поэтому перед подачей в колонну синтеза диоксид углерода подвергается очистке от горючих примесей путем каталитического окисления кислородом на платиновых катализаторах при температуре 180–200°C. Диоксид углерода, очищенный от примесей, сжимается в компрессоре 1 до 20 МПа и при температуре 95–100°C направляется в смеситель 6. Сюда же плунжерным насосом 3 под давлением 20 МПа при температуре 90°C подается жидкий аммиак, а плунжерным насосом 7 – концентрированный раствор углеаммонийных солей, образующийся при поглощении газов дистилляции водой. В смесителе соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ составляет (3,8–4,5) : 1 : (0,5–0,8). При перемешивании реагирующих компонентов в смесителе происходит образование карбамата аммония, в результате чего температура повышается до 175°C. Затем реакционная смесь поступает в колонну синтеза 5, в которой при температуре 185°C завершается образование карбамата аммония и происходит его дегидратация с образованием карбамида. Колонна синтеза представляет собой полый цилиндрический аппарат диаметром 2–2,5 м и высотой 30–35 м, изготовленный из углеродистой стали, футерованный внутри хромоникельмолибденовой сталью X17H16M3T для защиты от коррозии. Для уменьшения коррозии в колонну синтеза вместе с CO_2 подается кислород или воздух в количестве 0,01–0,30% O_2 по отношению к CO_2 , который выполняет роль ингибитора коррозии, создавая оксидную пленку на поверхности стали. Реакционная смесь поступает в колонну синтеза через нижний штуцер и постепенно поднимается вверх к выходному штуцеру в плоской крышке. Для лучшего перемешивания плава внутри колонны по ее высоте устанавливается восемь-десять колпачковых тарелок, благодаря чему исключается продольная циркуляция смеси. Время пребывания смеси в колонне синтеза составляет 45–60 мин. При этом выход карбамида по CO_2 составляет 60–65%. Образовавшийся в колонне синтеза плав, содержащий, %: карбамида – 30–31; карбамата аммония – 21–22; избыточного аммиака – 33–34; воды – 16–17, направляется на двухступенчатую дистилляцию. Агрегат дистилляции каждой ступени состоит из трех аппаратов – ректификационной колонны, подогревателя и сепаратора. Плав карбамида,

выходящий из колонны синтеза, дросселируется с 20 до 2 МПа и поступает в верхнюю часть ректификационной колонны 9 первой ступени дистилляции, где при снижении давления происходит отгонка аммиака. Для разложения карбамата аммония плав нагревается в подогревателе 10 до 158–162°C, после чего образовавшаяся парожидкостная смесь разделяется в сепараторе 11. Газовая фаза возвращается в нижнюю часть ректификационной колонны, а жидкая фаза дросселируется до давления 0,25–0,30 МПа и направляется на дистилляцию второй ступени. Газовая фаза из ректификационной колонны 9, содержащая, %: NH_3 – 75–76; CO_2 – 22–23; H_2O – (~3), направляется в нижнюю часть промывной колонны 8, куда подается слабый раствор углеаммонийных солей со второй ступени дистилляции. Здесь поглощается основное количество CO_2 и конденсируется водяной пар с образованием концентрированного раствора углеаммонийных солей, содержащего, %: NH_3 – 38–45; CO_2 – 30–37; H_2O – 22–27. Этот раствор сжимается плунжерным насосом 7 до 20 МПа и возвращается в смеситель 6. Газообразный аммиак окончательно отделяется от CO_2 в верхней части промывной колонны 8, орошаемой жидким аммиаком и направляется в конденсатор 4, где он сжижается и через танк жидкого аммиака 2 возвращается в цикл синтеза.

Раствор, поступающий на вторую ступень дистилляции, содержит, %: карбамида – 55–61; карбамата аммония – 4–5; избыточного аммиака – 6–7; воды – 28–35. Здесь при давлении 0,25–0,35 МПа и температуре 140–142°C происходит окончательное разложение карбамата аммония и отгонка аммиака и диоксида углерода. После второй ступени дистилляции образуется водный раствор карбамида с концентрацией 70–72% и температурой ~140°C. Этот раствор из сепаратора 14 дросселируется и подается в вакуум-испаритель 15, в котором при остаточном давлении 40 кПа происходит его концентрирование за счет самоиспарения. Далее раствор через сборник 16 и маслоотделитель 17 направляется на окончательную выпарку и гранулирование плава. Газовая фаза из ректификационной колонны второй ступени дистилляции 12, содержащая, %: NH_3 – 55–56; CO_2 – 24–25; H_2O – 20–21, направляется в конденсатор 21, в котором при охлаждении водой происходит конденсация водяного пара и поглощение аммиака и CO_2 с образованием слабого раствора углеаммонийных солей, содержащего, %: NH_3 – 33–50; CO_2 – 10–16; H_2O – 33–35. Этот раствор через

резервуар 22 насосом 23 подается в промывную колонну 8, где дополнительно насыщается аммиаком и CO_2 из газов дистилляции первой ступени с образованием концентрированного раствора углеаммонийных солей, который возвращается в цикл синтеза. Несконденсировавшиеся газы из конденсатора 21 и другие отходящие газы, содержащие NH_3 и CO_2 , направляются в абсорбер 24, в котором NH_3 и CO_2 поглощаются слабым раствором углеаммонийных солей, циркулирующим через холодильник 27. Инертные газы из абсорбера выбрасываются в атмосферу. Образовавшийся в абсорбере 24 раствор углеаммонийных солей подогревается в теплообменнике 28 до $90\text{--}95^\circ\text{C}$ и подается в десорбер 26, где при давлении $0,3\text{--}0,4$ МПа и $135\text{--}145^\circ\text{C}$ с помощью острого пара происходит полное разложение аммонийных солей на NH_3 и CO_2 , которые вместе с водяным паром направляются в конденсатор 4, а оставшаяся вода удаляется в канализацию.

Основными недостатками описанной схемы синтеза карбамида являются следующие:

- 1) сложность схемы рециркуляции непрореагировавших аммиака и углекислого газа;
- 2) снижение выхода карбамида из-за присутствия воды в рециркулируемом растворе углеаммонийных солей;
- 3) необходимость установки насосов высокого давления для рециркуляции раствора углеаммонийных солей;
- 4) невозможность полезного использования теплоты синтеза и конденсации аммиака и углекислого газа, которая отводится охлаждающей водой при низких температурах.

Для устранения этих недостатков были разработаны усовершенствованные процессы синтеза карбамида, которые получили название «стриппинг-процессы» («стриппинг-отгонка»). В этих процессах первая ступень дистилляции карбамида, на которой происходит отгонка избыточного аммиака и разложение карбама-та аммония, проходит без снижения давления, т. е. при том давлении, которое поддерживается в колонне синтеза. Эта задача решается путем продувки плава карбамида одним из реагирующих компонентов – аммиаком или диоксидом углерода – в стрипперах, представляющих собой трубчатые теплообменники, обогреваемые паром. Плав карбамида из колонны синтеза стекает по трубкам теплообменника вниз, а навстречу стекающему плаву подается аммиак или CO_2 .

При продувке плава парциальное давление CO_2 или аммиака над ним снижается, благодаря чему происходит отгонка избыточного аммиака и разложение карбамата аммония без снижения давления. Газы дистилляции из стриппера направляются в конденсатор, в котором поддерживается давление, равное давлению синтеза. В этом конденсаторе происходит взаимодействие аммиака и CO_2 с образованием карбамата аммония. За счет тепла реакции температура в конденсаторе поддерживается на уровне $180\text{--}185^\circ\text{C}$. При этом образуется плав карбамата аммония, который возвращается в колонну синтеза. Избыточная теплота конденсации полезно используется с выработкой водяного пара. Таким образом, в схемах со стриппинг-процессом операции синтеза карбамида, первой ступени дистилляции и конденсации газов дистилляции происходят при одних и тех же условиях – при давлении, которое поддерживается в колонне синтеза и при температуре $180\text{--}185^\circ\text{C}$, которая превышает температуру плавления карбамата аммония. Это существенно упрощает схему рециркуляции непрореагировавших аммиака и диоксида углерода, так как отпадает необходимость установки насосов высокого давления для сжатия растворов углеаммонийных солей, появляется возможность полезного использования теплоты конденсации с выработкой водяного пара, уменьшается количество воды, возвращаемой в колонну синтеза, поскольку конденсация аммиака и CO_2 происходит при температуре выше точки плавления карбамата аммония и непрореагировавшие аммиак и CO_2 возвращаются в колонну синтеза в виде плава карбамата аммония. Это позволяет снизить избыток аммиака в исходной смеси.

Один из вариантов схем синтеза карбамида по стриппинг-процессу представлен на рис. 50.

В этой схеме синтез карбамида осуществляют в реакторе 6 при давлении 13 МПа и температуре $180\text{--}190^\circ\text{C}$. В реактор, футерованный нержавеющей сталью, насосом 4 подают жидкий аммиак и плав карбамата аммония из конденсатора высокого давления 7. Время пребывания плава в колонне синтеза – 45–60 мин. Соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ составляет 2,8 : 1 : (0,3–0,4). При этом выход карбамида по CO_2 равен ~60%. Образовавшийся плав карбамида стекает в стриппер 3, представляющий собой кожухотрубчатый теплообменник, обогреваемый паром. В нижнюю часть стриппера компрессором 2 подают углекислый газ

под давлением 13 МПа. При встречном движении потоков углекислый газ захватывает аммиак и выносит его в конденсатор высокого давления 7, куда с помощью насоса 4 подают раствор углеаммонийных солей из конденсатора низкого давления 12. В конденсаторе 7 происходит экзотермическая реакция взаимодействия аммиака с CO_2 с образованием карбамата аммония при температуре 180–185°C. Избыточная теплота конденсации используется для выработки водяного пара низкого давления (0,35 МПа). Образовавшийся плав карбамата аммония возвращают в колонну синтеза. Поскольку в аппаратах 3, 6 и 7 давление практически одно и то же, рециркуляцию плава карбамата аммония можно осуществлять либо самотеком, либо низконапорным центробежным насосом. Раствор карбамида, выходящий из стриппера 3, дросселируют до давления 0,3–0,4 МПа и направляют на вторую ступень дистилляции, в состав которой входят ректификационная колонна 9, подогреватель 10 и сепаратор 11.

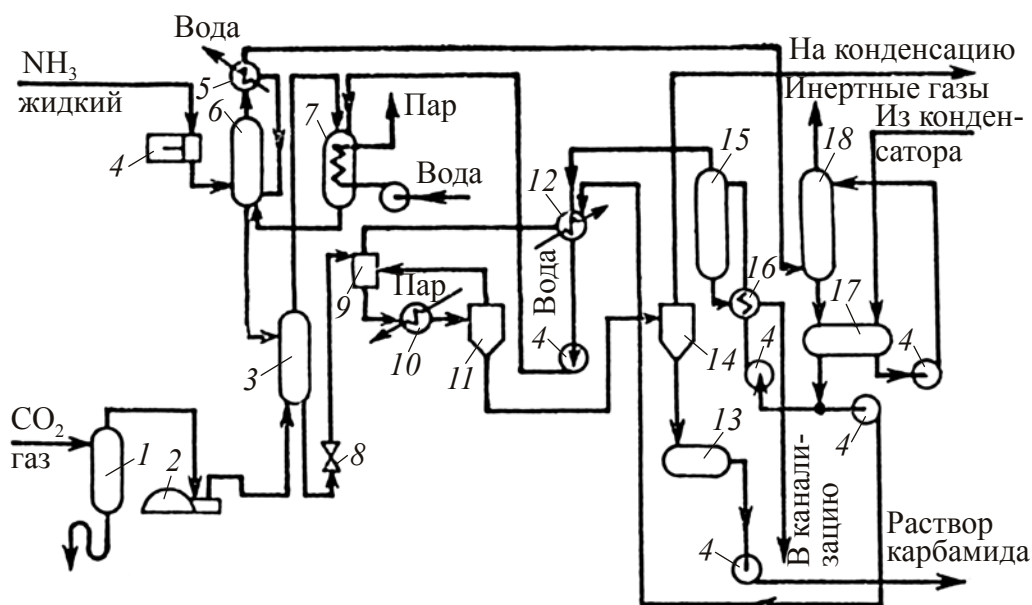


Рис. 50. Схема синтеза карбамида
и дистилляции плава (стриппинг-процесс):

- 1, 11, 14 – сепараторы; 2 – компрессор; 3 – теплообменник-дистиллятор;
4 – насосы; 5, 7 – конденсаторы высокого давления; 6 – реактор;
8 – дроссельный клапан; 9 – ректификационная колонна;
10 – подогреватель; 12 – конденсатор низкого давления;
13, 17 – емкость; 15 – десорбер; 16 – теплообменник; 18 – скруббер

Процесс дистилляции на второй ступени и переработку газов дистилляции осуществляют по схеме, описанной выше.

Таким образом, схема производства карбамида по стриппинг-процессу имеет существенные преимущества по сравнению со схемой с рециклом водного раствора углеаммонийных солей, поэтому на современных крупнотоннажных агрегатах производства карбамида используются различные варианты стриппинг-процессов.

Переработка растворов карбамида в готовый продукт. В результате синтеза и двухступенчатой дистилляции плава образуется водный раствор карбамида с концентрацией 74–76%. Для получения готового продукта раствор карбамида подвергают выпарке с получением плава, содержащего 99,7–99,8% карбамида, с последующей грануляцией плава в грануляционных башнях. В отличие от производства аммонийной селитры выпарка растворов карбамида осуществляется в вакуумвыпарных аппаратах с целью снижения температуры во избежание образования биурета.

Вариант схемы переработки карбамида в готовый продукт изображен на рис. 51.

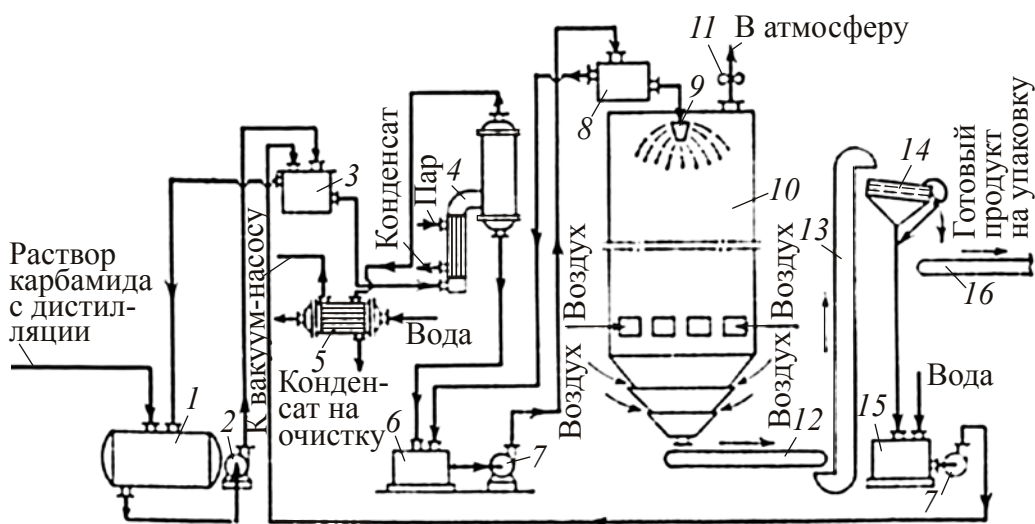


Рис. 51. Схема получения гранулированного карбамида:

- 1 – сборник раствора карбамида; 2, 7 – центробежный насос;
- 3, 8 – напорный бак; 9 – разбрызгиватель плава;
- 10 – грануляционная башня; 11 – вентилятор;
- 12, 16 – ленточный конвейер; 13 – элеватор; 14 – грохот;
- 15 – бак для растворения пыли и крупных гранул

Раствор карбамида концентрацией 74–76% из сборника 1 насосом 2 через напорный бак 3 подается на выпарку, которую осуществляют в две ступени (на схеме показана одна ступень). На первой ступени при остаточном давлении 20–40 кПа и температуре 118–125°C получают раствор карбамида с концентрацией 92–95%, на второй ступени при 2,5–6,5 кПа и 135–140°C – плав карбамида, содержащий 99,7–99,8% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Для предотвращения образования биурета выпарку ведут в выпарных аппаратах пленочного типа при минимально возможных температурах раствора и греющего пара. Плав карбамида из выпарных аппаратов поступает в сборник 6, откуда насосом 7 подается в напорный бак 8, установленный на грануляционной башне 10. С помощью разбрызгивателя 9 плав равномерно распределяется по сечению башни в виде капель диаметром 1–4 мм. Падающие капли охлаждаются встречным потоком воздуха и затвердевают в гранулы. Охлаждение гранул до температуры 40–50°C осуществляется в аппаратах с кипящим слоем, расположенных в нижней части башни. Таким образом, процесс гранулирования плава карбамида полностью аналогичен гранулированию плава аммонийной селитры.

Для получения продукта с размером гранул 1–4 мм охлажденные гранулы подвергаются классификации на двухситном грохоте 14. Частицы с размером крупнее 4 мм и меньше 1 мм растворяются в воде в баке 15, полученный раствор возвращается на выпарку.

Для улучшения физических свойств карбамида – увеличения прочности гранул и уменьшения слеживаемости в плав карбамида перед грануляцией вводят кондиционирующие добавки – формальдегид или продукты конденсации карбамида с формальдегидом и др. Для уменьшения слеживаемости гранулы карбамида перед складированием подвергают обработке антислеживающими добавками – жирными кислотами, минеральными маслами и другими поверхностно-активными веществами по аналогии с производством гранулированной аммонийной селитры.

ЖИДКИЕ АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Основными недостатками твердых азотных удобрений являются гигроскопичность, слеживаемость, высокие энергетические затраты на выпарку водных растворов, необходимость гранулирования и кондиционирования гранул, большие затраты труда на

расфасовку удобрений, погрузочно-разгрузочные работы и на внесение удобрений в почву. Этих недостатков лишены жидкие азотные удобрения – жидкий и водный аммиак (аммиачная вода), а также аммиакаты, представляющие собой растворы аммонийной селитры, карбамида, нитрата кальция и других веществ в жидком аммиаке и в его водных растворах.

Аммиак и аммиакаты легко усваиваются растениями и дают такой же эффект, как и твердые удобрения. В то же время они имеют существенные преимущества перед твердыми удобрениями:

- производство жидких удобрений проще и дешевле, так как отпадает необходимость в глубокой выпарке растворов и в гранулировании удобрений; появляется возможность строительства заводов азотных удобрений по короткой схеме без цехов переработки аммиака в азотную кислоту и удобрения; себестоимость единицы азота в аммиаке на 35% ниже, чем в самом дешевом азотном удобрении – аммонийной селитре;

- достигается полная механизация работ по погрузке, выгрузке и внесению удобрений в почву;

- жидкие удобрения не слеживаются, равномерно распределяются в почве;

- отпадает необходимость в расфасовке и упаковке удобрений в мешки.

Однако, наряду с достоинствами, жидкие удобрения имеют и серьезные недостатки:

- 1) при большой концентрации и низких температурах возможна кристаллизация солей из растворов, что приводит к забивке трубопроводов и арматуры; менее концентрированные удобрения содержат большое количество балласта – воды;

- 2) требуется сооружение резервуаров большой емкости для хранения удобрений из-за сезонности использования;

- 3) требуется создание специального оборудования для транспортировки, хранения и внесения удобрений в почву; при использовании жидкого аммиака это оборудование должно быть рассчитано на высокие давления, а внесение удобрений должно осуществляться под слой почвы на глубину ~15–20 см во избежание потерь аммиака;

- 4) повышенная коррозионная активность жидких удобрений по отношению к черным металлам, что обуславливает необходимость изготовления оборудования из легированных сталей или алюминия.

По этим причинам жидкие удобрения производят вблизи районов потребления.

Виды жидких азотных удобрений и их свойства. Самым концентрированным азотным удобрением является жидкий аммиак. Он содержит 82,3% азота и имеет температуру кипения под атмосферным давлением $-33,5^{\circ}\text{C}$. Равновесное давление паров над жидким аммиаком зависит от температуры и характеризуется данными, представленными в табл. 28.

Таблица 28

**Зависимость равновесного давления паров
над жидким аммиаком от температуры**

| | | | | | | | |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Температура, $^{\circ}\text{C}$ | $-33,5$ | -10 | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Давление пара, МПа | $0,1$ | $0,303$ | $0,444$ | $0,635$ | $0,885$ | $1,205$ | $1,606$ |

Учитывая высокое давление паров над жидким аммиаком, его хранят и транспортируют в цистернах, рассчитанных на давление до 3 МПа. Жидкий аммиак при использовании его в качестве азотного удобрения необходимо вносить в почву на глубину 15–20 см во избежание потерь аммиака, ожога растений и отравления обслуживающего персонала. Это требует создания специальных машин для внесения аммиака в почву и существенно осложняет его применение. Для уменьшения давления паров аммиака и облегчения транспортировки, хранения и внесения в почву в качестве жидких азотных удобрений используют водный раствор аммиака – аммиачную воду. Аммиак очень хорошо растворяется в воде. При 0°C в одном объеме воды растворяется 1176 объемов аммиака, а при 20°C – 702 объема. Для нужд сельского хозяйства выпускают аммиачную воду, содержащую 22–25% NH_3 . Парциальное давление паров над аммиачной водой указанной концентрации при температуре 25°C составляет 0,045 МПа, поэтому ее хранят и транспортируют в емкостях, рассчитанных на давление 0,15–0,20 МПа. Аммиачная вода относится к числу малоцентрированных удобрений, так как содержание азота в ней не превышает 20%. Кроме того, во избежание потерь азота и ожога растений ее также необходимо вносить под слой почвы.

Для повышения содержания азота и снижения парциального давления аммиака в качестве жидких азотных удобрений используются аммиакаты, представляющие собой растворы аммонийной селитры, карбамида, нитрата кальция или их смесей в аммиачной воде. В этих

растворах образуются аммиакаты состава $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot m\text{NH}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$.

В результате этого содержание азота в растворах возрастает, а парциальное давление аммиака над ними снижается. Однако в этих растворах присутствует свободный аммиак, что обуславливает его потери при внесении в почву. Поэтому при разработке составов жидких удобрений стремятся использовать водные растворы солей, не содержащих в своем составе свободный аммиак. К числу таких удобрений относятся смеси концентрированных растворов карбамида и аммонийной селитры, которые получили название растворов КАС. Их производят путем смешения концентрированных растворов карбамида и аммонийной селитры. Состав этих удобрений характеризуется данными, представленными в табл. 29.

Таблица 29

Состав удобрений

| Марка удобрения | Состав удобрения, мас. % | | | Температура кристаллизации, °С |
|-----------------|--------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------|
| | NH_4NO_3 | $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ | H_2O | |
| КАС-28 | 39,77 | 29,48 | 31 | –18,3 |
| КАС-30 | 42,0 | 35,1 | 23 | –10 |
| КАС-32 | 43,58 | 37,16 | 19,5 | –3 |

В зависимости от концентрации исходных растворов получают удобрения с различным содержанием азота – КАС-28, КАС-30, КАС-32. Для предотвращения коррозии оборудования в состав растворов вводят ингибиторы коррозии – дигидрофосфат аммония и свободный аммиак. Содержание дигидрофосфата аммония составляет 0,1–0,2% в пересчете на P_2O_5 , содержание NH_3 – 0,3–0,4%. Производство таких удобрений организовано на ОАО «Гродно Азот». Оно состоит из следующих стадий:

- 1) нейтрализация азотной кислоты аммиаком с получением растворов аммонийной селитры;
- 2) выпарка растворов NH_4NO_3 до концентрации 70–80%;
- 3) синтез карбамида с двухступенчатой дистилляцией плава;
- 4) выпарка растворов карбамида до концентрации 75–80%;
- 5) смешение концентрированных растворов аммонийной селитры и карбамида с получением различных марок жидких удобрений, при этом в осенне-зимний период выпускается удобрение КАС-28, имеющее температуру кристаллизации $-18,3^\circ\text{C}$, а в весенне-летний период удобрения КАС-30 и КАС-32.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атрощенко, В. И. Технология связанного азота / В. И. Атрощенко. – Киев: Вища школа, 1985.
2. Производство аммиака / под ред. В. П. Семенова. – М.: Химия, 1985.
3. Атрощенко, В. И. Технология азотной кислоты / В. И. Атрощенко, С. И. Каргин. – Л.: Химия, 1980.
4. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1985.
5. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1990.
6. Кучерявый, В. И. Синтез и применение карбамида / В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев. – М.: Химия, 1970.
7. Горловский, Д. М. Технология карбамида / Д. М. Горловский, Л. Н. Альтшулер, В. И. Кучерявый. – Л.: Химия, 1981.
8. Атрощенко, В. И. Методы расчетов по технологии связанного азота / В. И. Атрощенко. – Киев: Выш. школа, 1978.
9. Аммиак. Вопросы технологии / И. М. Демиденко [и др.]. – Донецк: ГИК «Новая печать»: ООО «Лебедь», 2001.
10. Химическая технология неорганических веществ: учеб. пособие: в 2 т. / под ред. Т. Г. Ахметова. – М.: Высш. школа, 2002. – Т. 1, 2.
11. Справочник азотчика: в 2 т. / под ред. Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1987. – Т. 1, 2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Предисловие..... | 3 |
| Введение. История возникновения азотной промышленности..... | 4 |
| Глава 1. Высокотемпературная фиксация азота | 13 |
| Глава 2. Производство азота и кислорода из воздуха криогенным методом | 24 |
| Холодильные циклы | 30 |
| Разделение жидкого воздуха методом ректификации | 39 |
| Типы воздухоразделительных установок..... | 42 |
| Глава 3. Производство водорода и азотоводородной смеси для синтеза аммиака..... | 47 |
| Физико-химические основы процессов конверсии природного газа..... | 52 |
| Равновесие реакций конверсии метана водяным паром..... | 53 |
| Катализаторы конверсии метана | 58 |
| Конверсия оксида углерода (II) | 62 |
| Катализаторы конверсии оксида углерода (II)..... | 65 |
| Кинетика конверсии оксида углерода (II) | 67 |
| Технологические схемы конверсии природного газа | 69 |
| Методы очистки природных газов от сернистых соединений..... | 71 |
| Основное технологическое оборудование процессов конверсии природного газа | 77 |
| Глава 4. Очистка конвертированного газа от оксидов углерода ... | 85 |
| Методы очистки конвертированного газа от диоксида углерода..... | 86 |
| Очистка конвертированного газа от оксида углерода (II) | 93 |
| Глава 5. Синтез аммиака..... | 96 |
| Равновесие реакции синтеза аммиака | 96 |
| Катализаторы синтеза аммиака | 102 |
| Кинетика синтеза аммиака | 104 |

| | |
|--|-----|
| Выделение аммиака из прореагировавшей азотоводородной смеси | 108 |
| Технологические схемы синтеза аммиака..... | 110 |
| Технологическое оборудование блока синтеза аммиака ... | 114 |
| Глава 6. Производство азотной кислоты | 126 |
| Окисление аммиака..... | 128 |
| Окисление оксида азота (II) | 139 |
| Переработка оксидов азота в азотную кислоту | 144 |
| Очистка хвостовых нитрозных газов от оксидов азота | 147 |
| Технологические схемы получения азотной кислоты | 150 |
| Производство концентрированной азотной кислоты..... | 157 |
| Глава 7. Производство азотных удобрений..... | 168 |
| Производство сульфата аммония | 169 |
| Производство нитрата аммония | 174 |
| Производство карбамида..... | 193 |
| Технологические схемы синтеза карбамида | 200 |
| Жидкие азотные удобрения | 209 |
| Литература | 213 |

Учебное издание

Воробьев Николай Иванович

ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА И АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Тексты лекций

Редактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 04.10.2011. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 12,6. Уч.-изд. л. 13,0.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.